

ارزیابی ذرات ژل پیش ساخته با استفاده از آزمون های استاتیک و دینامیک به منظور کنترل یکنواختی پیشروی جبهه تزریق

محمد مشیر پناهی، سینا افشارپور، موبهن فاطمی و محمد حسین غضنفری

استفاده از الگوریتم بهبود یافته بهینه سازی باران جهت شبیه سازی حرکت دوغاب سیال در شکاف و ماتریکس

حجت نوری و علی عالی انور

بررسی روش های حرارت دهی بر روی مقدار و کیفیت نفت تولیدی از نمونه شیل نفتی ایران

حسن نادری، علی شکاری فرد و جابر طاهری شکیب

ارزیابی وضعیت آلودگی هیدروکربن های نفتی کل در رسوبات پیرامونی اکوسیستم های مرجانی (مطالعه موردی: تالاب بین المللی شیدور)

مهدی سلطانی، صابر قاسمی و احسان کامرانی

تجزیه طیفی نمودارهای پتروفیزیکی جهت تعیین مرزهای چینه نگاری سکansı سازند دالان وکنگان دریکی ازمیادین گازی جنوب ایران با

استفاده از آنالیز موجک و نگاره اینپفا (INPEFA)

سیده اعظم طیبان، علی کدخدایی، مهران آراین، حسین رحیم پوربناب و سید محسن آل علی

مطالعه رخساره ها، محیط رسوبی و زون بندی مخزن بخش بالایی سازند سورمه (سازند عرب) در یکی از میادین خلیج فارس

علیرضا شاکری، سمیه پرهام و کتایون رضایی پرتو

حذف فوتوکاتالیزوری رنگ دانه متیلن بلو به وسیله غشای نانو الیافی پلی استایرنی حاوی نانولوله های TiO_2

نیکو فرجی، مهدی محمودیان و اصغر زمانی

تطابق چینه ای زیر سطحی سازند آسماری در میدان آغا جاری و استفاده از آن در کنترل زون بندی مخزن

رضا فتحی ایسوند رضا موسوی حرمی اسدالله محبوبی و علی بهداد

بررسی غلظت و منشأ ترکیبات هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) در رسوبات سطحی نوار ساحلی خلیج فارس، در محدوده

حاکمیت بندر بوشهر

بهمن کیانی شاهوندی، علی مقیمی کندلوس، مژگان صلواتی و سعید حکیمی آسیابر

مقایسه عملکرد جاذب های کلسیمی تهیه شده از منابع سنگ آهک و پوسته تخم مرغ در جذب دی اکسید کربن طی فرآیند چرخه کلسیم و

بهبود کارایی آن ها

مهری ایمانی، مریم طهماسب پور* و پدرو انریکو سانچز خیمنز

Evaluation of Preformed Particle Gel for Conformance Control Treatment using Static and Dynamic Experiments

Mohammad Moshirpanahi, Sina Afsharpour, Mobeen Fatemi and Mohammad Hossein Ghazanfari

Using the Improved Rain Optimization Algorithm to Simulate the Movement of Two Dominant Fluids in the Fracture and the Matrix

Hojjat Nouri and Ali Alianvari

Experimental Study of the Effects of Heating Type on the Oil Produced from Iranian Oil Shale Samples

Hassan Naderi, Ali Shekarifard and Jaber Taheri-Shakib

The Evaluation on Pollution State of Total Petroleum Hydrocarbons in the Surrounding Sediments of Coral Ecosystems (Case study: Shivdar International Wetland)

Mehdi Soltani, Saber Ghasemi and Ehsan Kamrani

Spectral Analysis of Petrophysical Logs to Determine the Stratal Surfaces of Dalan and Kangan Formation in One of the Gas Fields in Southern Iran using Wavelet Analysis and INPEFA Log

Seyedeh Azam Tayeban, Ali Kadkhodaie, Mehran Arian, Hossain Rahimpour- Bonab and Seyed Mohsen Aleali

Facies Analysis, Depositional Environment and Reservoir Zonation of the Upper Part of Surmeh Formation (Arab Formation) in one of the Persian Gulf Fields

Alireza Shakeri, Somayeh Parham and Katayoon Rezaiee Parto

Photocatalytic Elimination of Methylene Blue by Nanofibrous Polystyrene Membrane Containing TiO_2 Nanotube

Nikoo Faraji, Mehdi Mahmoudian and Asghar Zamani

Sub-surface Stratigraphic Correlation of the Asmari Formation in the Aghajari Oilfield, using in Reservoir Zonation

Reza Fathi Isvand, Reza Moussavi-Harami, Asadollah Mahboubi and Ali Behdad

Investigating Changes in the Concentration and Origin of Hydrocarbon Compounds in the Surface Sediments of the Coastal Strip of the Persian Gulf, in the Authority Area of Bushehr Port

Bahman Kiani Shahvandi, Ali Moghimi Kandelous, Mozhgan Salavati and Saeid Hakimi Asiabar

Comparing the Performance of Calcium-based Adsorbents Prepared from Limestone and Eggshell Resources in CO_2 Capture Calcium Looping Process and Improving their Efficiency

Mehri Imani, Maryam Tahmasebpour and Pedro Enrique Sánchez-Jiménez



دوماهنامه علمی - پژوهشی

سال سی و سوم، شماره ۱۲۹

خرداد و تیر ۱۴۰۲



داوران این شماره:

حسن اقدسی نیا (دانشگاه تبریز)
 ترانه جعفری (پژوهشگاه صنعت نفت)
 احسان خامه چی (دانشگاه صنعتی امیرکبیر)
 علیرضا خزعلی (دانشگاه صنعتی اصفهان)
 فرهاد رحمانی (دانشگاه کردستان)
 علیمراد رشیدی (پژوهشگاه صنعت نفت)
 افشین زهدی (دانشگاه زنجان)
 امیرحسین سعیدی دهقانی (پژوهشگاه صنعت نفت)
 ابراهیم سفیداری (دانشگاه شهید بهشتی)
 روح الله شبافروز (شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب)
 بهنام صدایی (دانشگاه تهران)
 سیاوش عاشوری (دانشگاه صنعت نفت)
 مهرداد عالمی (پژوهشگاه صنعت نفت)
 هادی فرمیهی فراهانی (پژوهشگاه صنعت نفت)
 نوید قنوتی (دانشگاه آزاد)
 رحیم کدخدایی (دانشگاه تبریز)
 محمد مختاری (پژوهشگاه زلزله)
 علی مهدوی نیا (پژوهشگاه اقیانوس شناسی)
 روح الله هاشمی (دانشگاه صنعتی اصفهان)

آدرس:

تهران، بلوار غربی مجموعه ورزشی آزادی، پژوهشگاه صنعت نفت، دفتر مجله پژوهش نفت
 صندوق پستی: ۱۳۷-۱۴۶۶۵
 تلفن: ۴۸۲۵۲۱۲۹ و ۴۸۲۵۳۲۶۳
 نمابر: ۴۴۷۳۹۷۱۲

<http://journals.ripi.ir>

وبگاه اینترنتی

شماره پروانه انتشار: ۱۰۲/۷۹۹۲

ISSN ۲۳۴۵-۲۹۰۰

صاحب امتیاز: پژوهشگاه صنعت نفت

مدیر مسئول: عظیم کلانتری اصل

سر دبیر: محمدرضا احسانی

مدیر اجرایی: طیبه مرادیان

ویراستار: فرهاد رحمانی چپانه

صفحه آرایی: نفیسه دلدار و پری ناز نوری

چاپ، لیتوگرافی و صحافی: چاپ گنجینه مینیاتور

هیأت تحریریه:

محمدرضا احسانی، استاد دانشگاه صنعتی اصفهان
 حمیدرضا آقابزرگ، استاد پژوهشگاه صنعت نفت
 محمدرضا امیدخواه، استاد دانشگاه تربیت مدرس
 داریوش باستانی، استاد دانشگاه صنعتی شریف
 محمدرضا جعفری نصر، استاد پژوهشگاه صنعت نفت
 ترانه جعفری بهبهانی، دانشیار پژوهشگاه صنعت نفت
 احسان خامه چی، استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
 فرهاد خراشه، استاد دانشگاه صنعتی شریف
 فریبرز رشیدی، استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
 علیمراد رشیدی، استاد پژوهشگاه صنعت نفت
 رضا رضایی، استاد دانشگاه کرتین استرالیا
 علی اکبر سیف کردی، استاد دانشگاه صنعتی شریف
 علی کدخدایی ایلخچی، استاد دانشگاه تبریز
 محمدرضا کمالی، استاد دانشگاه ادیث کوان استرالیا
 فرهاد عین مظفری، استاد دانشگاه رایرسون کانادا
 محمدحسین غضنفری، دانشیار دانشگاه صنعتی شریف
 محسن مسیحی، استاد دانشگاه صنعتی شریف
 مهرباب مهرور، استاد دانشگاه رایرسون کانادا
 سیدرضا موسوی حرمی، استاد دانشگاه فردوسی مشهد
 محسن نصر اصفهانی، استاد دانشگاه صنعتی اصفهان
 مهدی نکومنش، استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
 ابراهیم واشقانی فراهانی، استاد دانشگاه تربیت مدرس
 شاپور وثوقی، استاد دانشگاه کانزاس آمریکا
 منوچهر وثوقی، استاد دانشگاه صنعتی شریف

•مجله پژوهش نفت در پایگاه های زیر نمایه می شود:

•پایگاه استنادی علوم جهان اسلام (ISC)، (www.isc.gov.ir)

•اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی (www.sid.ir)

•بانک اطلاعات نشریات کشور (www.magiran.com)

•DOAJ: (www.doaj.org/)

•Chemical Abstracts Service (CAS): (www.cas.org)

•Indexcopernicus: (www.indexcopernicus.com)

•WorldCat: (www.worldcat.org)

•Leibniz Information Centre for Science and Technology (TIB): (www.tib.eu)

- ۳..... ارزیابی ذرات ژل پیش ساخته با استفاده از آزمون های استاتیک و دینامیک به منظور کنترل یکنواختی پیشروی جبهه تزریق
محمد مشیر پناهی، سینا افشارپور، سید مبین فاطمی* و محمد حسین غضنفری
- ۲۴..... استفاده از الگوریتم بهبود یافته بهینه سازی باران جهت شبیه سازی حرکت دوغاب سیال در شکاف و ماتریکس
حجت نوری* و علی عالی انور
- ۴۳..... بررسی روش های حرارت دهی بر روی مقدار و کیفیت نفت تولیدی از نمونه شیل نفتی ایران
حسن نادری، علی شکاری فرد* و جابر طاهری شکیب
- ۵۸..... ارزیابی وضعیت آلودگی هیدروکربن های نفتی کل در رسوبات پیرامونی اکوسیستم های مرجانی (مطالعه موردی: تالاب بین المللی شیدور)
مهدی سلطانی، صابر قاسمی* و احسان کامرانی
- ۷۳..... تجزیه طیفی نمودارهای پتروفیزیکی جهت تعیین مرزهای چینه نگاری
سکانسی سازند دالان و کنگان دریکی از میادین گازی جنوب ایران با استفاده از آنالیز موجک و نگاره اینپفا (INPEFA)
سیده اعظم طیبان، علی کدخدایی*، مهران آراین، حسین رحیم پوربناب و سید محسن آل علی
- ۸۸..... مطالعه رخساره ها، محیط رسوبی و زون بندی مخزن بخش بالایی سازند سورمه
(سازند عرب) در یکی از میادین خلیج فارس
علیرضا شاکری، سمیه پرهام* و کتابون رضایی پرتو
- ۱۰۶..... حذف فوتوکاتالیزوری رنگ دانه متیلن بلو به وسیله غشای نانو الیافی پلی استایرنی حاوی نانولوله های TiO_2
نیکو فرجی، مهدی محمودیان* و اصغر زمانی
- ۱۲۰..... تطابق چینه ای زیرسطحی سازند آسماری در میدان آغا جاری و استفاده از آن در کنترل زون بندی مخزن
رضا فتحی ایسوند رضا موسوی حرمی* اسدالله محبوبی و علی بهداد
- ۱۳۶..... بررسی غلظت و منشا ترکیبات هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) در رسوبات سطحی نوار ساحلی خلیج فارس، در محدوده حاکمیت بندر بوشهر
بهمن کیانی شاهوندی، علی مقیمی کندلوس*، مژگان صلواتی و سعید حکیمی آسیابر
- ۱۴۸..... مقایسه عملکرد جاذب های کلسیمی تهیه شده از منابع سنگ آهک و پوسته تخم مرغ
در جذب دی اکسید کربن طی فرآیند چرخه کلسیم و بهبود کارایی آن ها
مهری ایمانی، مریم طهماسب پور* و پدرو انریکو سانچز خیمنز
- ۱۶۳..... راهنمایی تهیه مقالات.....

ارزیابی ذرات ژل پیش ساخته با استفاده از آزمون‌های استاتیک و دینامیک به منظور کنترل یکنواختی پیشروی جبهه تزریق

محمد مشیر پناهی، سینا افشارپور، سید مبین فاطمی* و محمد حسین غضنفری

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۶

چکیده

تزریق ذرات ژل پیش ساخته به مخازن شکافدار یکی از مؤثرترین روش‌ها در کاهش تولید آب ناخواسته و افزایش برداشت نفت محسوب می‌شود. در این پژوهش یک نمونه از ذرات ژل پیش ساخته به‌روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد سنتز شده است و عملکرد آن در عملیات کنترل یکنواختی جبهه تزریقی ارزیابی شده است. ذرات ژل پیش ساخته با اندازه مش ۴۰-۵۰ که در آب دریای ۱۰۰ بار رقیق شده متورم شده‌اند، بیشترین ظرفیت تورم را از خود نشان دادند. حضور تنها ۰/۸٪ وزنی نانوسیلیکا در ساختار ژل‌ها سبب افزایش پایداری آنها در برابر افزایش شوری و حضور گاز کربن دی اکسید می‌شود، به‌طوری‌که ذرات ژل تا هفته‌ها بیش از ۸۰٪ از آب اولیه خود را حفظ می‌کنند. حضور اجزای نفتی قابل حل در آب به علت دارا بودن گروه‌های آلی آبدوست منجر به افزایش ۶ واحدی نسبت تورم ذرات ژل می‌شود. در ادامه عملکرد ژل پیش ساخته در انسداد شکاف توسط سیستم هل-شاو سل بررسی شد. ژل‌های جای گرفته در شکاف محیط متخلخل جدیدی را با تراوایی به مراتب کمتر از شکاف اولیه ایجاد می‌کنند. توانایی ژل برای حفظ تراوایی محیط متخلخل تشکیل شده، به دبی آب تزریقی ثانویه، شوری و اندازه ذرات ژل وابسته است. تزریق آب ثانویه به شکاف پس از جایگیری ژل‌ها، مسیرهای کرمچاله مانندی را برای حرکت سیال در میان شبکه ژل باز می‌کند و هرچه دبی تزریقی بیشتر باشد مقاومت شبکه ژل در برابر جریان آب کاهش می‌یابد. افزایش نسبت انطباق ذرات ژل (نسبت قطر ذرات ژل متورم شده به عرض شکاف) تا مقدار ۲/۹، منجر به افزایش مقاومت شبکه ژل در مقابل جریان آب می‌شود. اما ذرات با نسبت انطباق ۲/۹ به بالا، به علت شکسته شدن مقاومت کمتری در برابر جریان آب ایجاد می‌کنند. این نسبت انطباق بحرانی، مستقل از خواص ژل و شرایط تزریقی است. شبکه ژل متورم شده در آب شورتر مقاومت بالاتری در برابر جریان آب دارد درحالی‌که تزریق ثانویه آب کمشورتر هرچند قدرت ژله‌ای ژل‌ها را کاهش می‌دهد، اما منجر به افزایش مقاومت ژل‌ها در برابر جریان آب می‌شود. در نهایت تأثیر روش تزریق ژل در کاهش تولید آب و افزایش تولید نفت در میکرومدل شکافدار بررسی شده است. روش درمان با ژل منجر به انسداد شکاف شده و ضریب بازیافت نفت ماتریس از مقدار ۲۹٪ در مرحله سیلاب زنی اولیه به ۹۴٪ در مرحله سیلاب زنی ثانویه افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: ذرات ژل پیش ساخته، کنترل یکنواختی جبهه تزریق، ظرفیت تورم، هل-شاو سل، میکرومدل

مقدمه

تولید آب اضافی و ناخواسته یک مشکل جدی در مخازن نفتی بالغ محسوب می‌شود به طوری که میزان برش آب این میادین تا ۸۰٪ نیز می‌رسد. آب تولیدی می‌تواند شامل آب سازندی، آب تزریقی و یا آب میعان یافته باشد. آب تولیدی همراه نفت موجب خوردگی تجهیزات سر چاهی، ایجاد معضلات زیست محیطی و کاهش عمر اقتصادی چاه‌ها می‌شود. در نتیجه به منظور جلوگیری از تماس با آب ممکن است لایه‌های تولیدی نفت، علی‌رغم وجود حجم زیادی از هیدروکربن‌های قابل بازیافت در آنها، رها شوند [۱]. ناهمگنی مخازن اصلی‌ترین عامل تولید آب اضافی ناخواسته از میادین نفتی است. شکاف‌ها و یا کانال‌ها (طبیعی یا القا شده به صورت مصنوعی) نمونه‌هایی از ناهمگنی موجود در مخازن هستند که باعث تولید آب اضافی و کاهش بازیافت نفت می‌شوند. در عملیات سیلاب‌زنی به مخازن، آب تزریقی می‌تواند از طریق این مسیرها به سمت چاه‌های تولیدی جریان یابد و بخش زیادی از نفت را جای بگذارد [۲ و ۳]. بنابراین انتخاب استراتژی‌های تولیدی و مدیریتی مخزن در نهایت بر روش‌های بازیافت نفت نیز تأثیر می‌گذارند. مسدود کردن شکاف‌ها و کانال‌ها یا به عبارت دیگر کم کردن ناهمگنی مخازن، راه حلی مناسب برای کاهش تولید آب و افزایش تولید نفت است. به این منظور، روش‌هایی اعم از تزریق پلیمر، تزریق سورفکتانت، و تزریق فوم به صورت گسترده انجام شده‌اند [۴]. یکی از روش‌های مؤثر در کاهش تولید آب، تزریق پلیمرژل‌ها به مخزن با هدف کاهش تراوایی شکاف و یا کانال‌ها و تغییر مسیر سیال تزریقی (آب) به نواحی جاروب نشده (ماتریس) است. به این فرآیند کنترل یکنواختی جبهه^۱ گفته می‌شود [۵-۷]. تاکنون پلیمرژل‌های مختلفی برای عملیات کنترل یکنواختی جبهه مورد استفاده قرار گرفته‌اند که در اکثر موارد از ژل‌های درجا به طور گسترده استفاده شده است [۸ و ۹].

اولین پلیمرژل‌های درجا به وسیله پلی آکریل آمید جزئی هیدرولیز شده^۲ (HPAM) و آلومینیوم سیترات توسط شرکت فیلیپس سنتز و معرفی شدند [۱۰]. سیستم‌های ژل درجا دارای دو مؤلفه اصلی شامل پلیمرهای با وزن مولکولی بالا و اتصال دهنده‌های عرضی هستند که به آنها ژل ساز^۳ می‌گویند. هنگامی که اتصال بین زنجیرهای پلیمری اتفاق می‌افتد، پیونددهنده عرضی دو مولکول پلیمر مجاور را به صورت شیمیایی یا فیزیکی به هم متصل می‌کند. در نتیجه یک شبکه سه بعدی تحت شرایط مخزن تشکیل می‌شود. این شبکه ضمن حفظ خصوصیات ماکروسکوپی شبه-جامد، دارای رفتار شبه-مایع در مقیاس مولکولی است. با توجه به خواص پیونددهنده عرضی، آنها را می‌توان به دو دسته فلزی و آلی تقسیم کرد [۱۱ و ۱۲]. زمان ژل شدن و عمق نفوذ این نوع ژل در مخزن غیر قابل پیش بینی است و از این رو امکان تزریق ژل در لایه‌های خاص یا دوردست از چاه‌های تزریق را فراهم نمی‌کند. سایر محدودیت‌های این سیستم شامل تجزیه ناشی از تنش برشی، رقیق شدن با آب سازندی و نشت ترکیبات ژل ساز در طول تزریق ژل است [۱۳-۱۵].

برای رفع محدودیت‌های ژل درجا، در سال‌های اخیر ژل‌های ذره‌ای پیش ساخته (PPG)^۴ برای کنترل یکنواختی جبهه در نقاط دور دست مخزن استفاده شده‌اند. ذرات ژل پیش ساخته یک ذره پلیمری سوپر جاذب است که در حضور آب می‌تواند تا بیش از ۲۰۰ برابر اندازه اولیه خود متورم شود. برخلاف ژل‌های درجا، ژل پیش ساخته قبل از تزریق به درون مخزن در سطح زمین ساخته می‌شود، بنابراین واکنش ژل شدن در مخزن رخ نمی‌دهد. این ژل‌ها معمولاً در هنگام تزریق تنها یک جزء دارند.

1. Conformance Control

2. Partially Hydrolyzed Poly Acryl Amide

3. Gelant

4. Preformed Particle Gels

سرایت ساز و کارهای انتقال ژل پیش ساخته کروم (III) استات-HPAM را در مغزه‌های شکاف دار بررسی کرد و بیان کرد که در حین انتشار ژل‌ها در شکاف، بخش زیادی از آب جذب شده ژل از ساختار آن خارج شده و وارد ماتریس می‌شود، بنابراین ژل باقی مانده در شکاف تشکیل یک کیک خارجی ناتراوا را روی سطح ماتریس می‌دهد [۲۳]. همچنین در کارهای دیگری توسط سرایت بیان شد که کاهش عرض شکاف و کاهش دبی تزریقی ژل سبب افزایش از دست دهی آب ژل‌ها شده و در نتیجه حجم ژل بیشتری برای عملیات تزریق مورد نیاز می‌شود [۲۴ و ۲۵]. عوامل متعددی مانند دبی تزریقی، شوری آب، عرض شکاف، قدرت ژله‌ای^۱ ژل پیش ساخته و اندازه ذرات آن بر بازدهی انسداد شکاف توسط ژل پیش ساخته مؤثرند. ژنگ و بای با بررسی عملکرد ذرات ژل پیش ساخته در انسداد شکاف بیان کردند که افزایش دبی آب تزریقی ثانویه سبب شسته شدن ژل‌ها و ایجاد مسیرهای بزرگتری برای عبور آب در شکاف می‌شود و به این دلیل ضریب مقاومت باقی مانده^۲ کاهش می‌دهد. افزایش شوری آب ژل‌ها موجب افزایش قدرت ژله‌ای آنها شده و در نتیجه انسداد شکاف بهبود می‌یابد. افزایش عرض شکاف نیز تأثیر قابل توجهی در بهبود انسداد شکاف دارد که نشان دهنده بازدهی بالاتر عملیات درمان با ژل در محیط‌هایی با ناهمگنی بیشتر است [۲۶]. ای‌مقام و همکاران رفتار فشار آستانه^۳ ذرات ژل پیش ساخته را در مجراهای لوله‌ای بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که افزایش قدرت ژله‌ای و افزایش اندازه ذرات سبب افزایش فشار آستانه حرکت ژل در مجرا می‌شود.

و حساسیت کمی به شرایط فیزیکی و شیمیایی مخزن مانند pH، شوری، یون‌های چند ظرفیتی، سولفید هیدروژن، دما و نرخ برشی دارند [۱۶ و ۱۷]. ذرات ژل پیش ساخته به صورت تجاری در اندازه‌های مختلف، از جمله ژل پیش ساخته در اندازه میکرومتر تا میلی‌متر [۱۴]، در انواع مختلفی نظیر میکروژل‌ها [۱۸]، پلیمرژل‌های حساس به pH [۱۹] و پلیمرژل‌های حساس به دما [۲۰] وجود دارد. یکی از عوامل مؤثر در عملکرد ذرات ژل پیش ساخته، نسبت تورم^۴ آن است. نسبت تورم ژل به میزان و نوع شوری آب، اجزای سازنده ژل، دما و درجه pH وابسته است. اگر شوری آب کاهش یابد، نسبت تورم ژل پیش ساخته به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش پیدا می‌کند. بالا بودن نسبت تورم حجم ژل را افزایش می‌دهد و در مقابل مقاومت ژل را نیز کاهش می‌دهد و باعث می‌شود که ذرات ژل به آسانی از طریق شکاف‌ها و کانال‌ها به نقاط دور دست مخزن منتقل شوند [۱۶]. غلظت اتصال دهنده عرضی تأثیر به سزایی بر نسبت تورم ذرات ژل پیش ساخته می‌گذارد. عباسی و همکاران بیان کردند که نسبت تورم ژل‌ها با افزایش غلظت اتصال دهنده عرضی ابتدا افزایش (به علت تقویت پیوند عرضی میان زنجیرهای پلیمری) و سپس کاهش می‌یابد (به علت مصرف شدن بیش از حد گروه‌های عاملی آبدوست در ساختار ژل). همچنین استفاده از نانوذرات آبدوست سیلیکا سبب افزایش نسبت تورم ذرات ژل می‌شود [۲۱] در حالی که استفاده از نانوذرات گرافن به علت مصرف گروه‌های عاملی آبدوست در فرآیند اتصال عرضی، موجب کاهش ظرفیت تورم ذرات ژل می‌شوند [۲۲]. کاهش جریان آب در شکاف‌ها و یا کانال‌های با تراوایی بسیار بالا در عملیات درمان با ژل، در مطالعات بسیاری توسط پژوهش‌گران بررسی شده است. به منظور بهینه‌سازی عملیات درمان با ژل، بررسی رفتارهای مختلف ژل مانند تزریق پذیری^۵، پیشروی^۶، انسداد شکاف^۴ و از دست دادن آب^۵ هنگام انتشار آن در شکاف از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

1. Swelling Ratio

2. Injectivity

3. Propagation

4. Plugging

5. Dehydration

6. Gel Strength

7. Residual Resistance Factor

8. Threshold Pressure

بالاتری ایجاد می‌کنند [۲۲]. تاکنون مطالعات کمی برای ارزیابی عملکرد و ساز و کارهای پیشروی ذرات ژل پیش ساخته در سازندهای با تراوایی بالا و شکافها انجام شده است. همچنین، مطالعات دیداری ساز و کارهای پیشروی ژل در درون شکافها و همچنین در محیطهای متخلخل ناهمگن کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش ابتدا تأثیر پارامترهای مختلف بر ظرفیت تورم ذرات ژل پیش ساخته و پایداری آنها بررسی می‌شود. در ادامه مطالعات آزمایشگاهی بیشتری برای بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر توانایی ذرات ژل پیش ساخته در انسداد شکاف در برابر جریان آب به صورت کمی و کیفی (دیداری) انجام شد. در نهایت نیز مقدار افزایش ضریب بازیافت نفت، حاصل از به کار بردن عملیات تزریق ژل و تزریق آب کم شور در میکرومدل ناهمگن بررسی شده است.

روش پژوهش

تهیه ذرات ژل پیش ساخته

در این پژوهش ذرات ژل پیش ساخته با روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در آزمایشگاه سنتز شدند. شکل ۱ به صورت شماتیک فرآیند لازم برای سنتز ژل پیش ساخته را نشان می‌دهد.

در این بین قدرت ژلهای ژل پیش ساخته به میزان قابل توجهی بیشتر از نسبت اندازه ذرات به اندازه گلوگاه بر تزریق پذیری ژل پیش ساخته تأثیر می‌گذارد [۲۷]. در بررسی‌های دیگری توسط ایمقام و بای بیان شد که ژل پیش ساخته، شکافها و کانالها را کاملاً مسدود نمی‌کند بلکه در طول شکاف یک محیط متخلخل جدیدی را ایجاد می‌کند که تراوایی این محیط متخلخل به دبی تزریقی آب و خواص الاستیسیته ژل وابسته است [۲۸]. عباسی و همکاران با بررسی عملکرد ذرات ژل پیش ساخته در انسداد شکاف بیان کردند که ذرات بزرگتر بازدهی انسداد بهتری در شکاف ایجاد می‌کنند اما مخلوط ذرات ریز و درشت به علت مرتب سازی^۱ بهتر بیشترین میزان انسداد را ایجاد می‌کند. همچنین ایشان دریافتند که تزریق آب کمشور ثانویه سبب افزایش نسبت تورم ذرات جای گرفته در شکاف می‌شود و به این ترتیب سبب بهبود انسداد شکاف می‌شود [۲۹]. پاپروسچی و همکاران با به کارگیری سیلیکات سدیم و نانوگرافن در سنتز ذرات ژل پیش ساخته، پایداری آنها در برابر شوری، pH و دما افزایش دادند. ایشان بیان کردند این نوع از ژلها در عملیات انسداد شکاف نسبت به ژلهای فاقد نانوذرات گرافن و سیلیکات سدیم، موفق تر عمل می‌کنند و حتی در شوریهای پایین ضریب مقاومت باقی مانده



شکل ۱ شماتیک مراحل ساخت و مواد لازم برای سنتز ژل پیش ساخته

ژل در اندازه‌های مورد نظر الک می‌شود. در این پژوهش از حرارت دادن به‌عنوان کاتالیزور واکنش استفاده شده است. در روش‌های مرسوم سنتز از کاتالیزگر تترا متیل اتیلن دی آمین^۱ (TEMED) استفاده می‌شود که باعث افزایش سرعت واکنش ژلی شدن و بالارفتن دمای ظرف واکنش تا نزدیک به 100°C می‌شود. وقتی که واکنش پلیمریزاسیون سریع انجام شود بسیاری از مونومرها فرصت پیوند یافتن را نمی‌یابند و به‌صورت مونومرهای جدا از هم در ظرف واکنش باقی می‌مانند. این امر باعث کاهش مقاومت استحکامی ژل پیش ساخته می‌شود.

آزمایشات بالک

در این آزمایشات پس از تورم کامل ژل پیش ساخته در محلول آبی، نسبت تورم آن به‌صورت حجمی توسط رابطه ۱ تعیین می‌شود.

$$SR = \frac{V_s - V_d}{V_d} \quad (1)$$

که در آن SR نسبت تورم، V_s حجم ژل متورم شده و V_d حجم ژل خشک است. جهت بررسی ظرفیت تورم ژل پیش ساخته، نمونه‌ای آب سازندی یکی از مخازن نفتی جنوب ایران و آب دریای خلیج فارس مطابق **جدول ۱** در آزمایشگاه تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. هنگامی که ژل ذره‌ای پیش ساخته به مخزن تزریق می‌شود، در شرایط متفاوتی نسبت به سطح زمین قرار می‌گیرد و یا حتی خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات ژل نیز دست‌خوش تغییراتی می‌شوند که می‌تواند بر عملکرد ژل تأثیر بگذارد. بنابراین در این آزمایشات تأثیر شوری، اندازه ذرات ژل، دما، pH، و اجزا نفتی قابل حل^۲ (WSF) بر ظرفیت تورم ژل مطالعه می‌شوند.

مراحل زیر در سنتز ذرات ژل پیش ساخته انجام می‌شوند:

• تهیه محلول آبی کاملاً یکنواخت متشکل از ۶۷/۴۷٪ آب دوبار تقطیر شده، ۲۷/۶٪ مونومر اکریل آمید و ۳/۴۱٪ مونومر ۲-اکریل آمید ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید سدیم.

• ۳۶٪ نانوذرات رس (سدیم مونت موریلونایت) و ۰/۸٪ نانوذرات سیلیکا به‌عنوان عامل استحکام دهنده به محلول اضافه می‌شوند که به‌روش اولتراسونیک در محلول پایدار شده و پس از آن ظرف حاوی محلول به مدت ۱۵ min بر روی همزن مغناطیسی قرار داده می‌شود.

• ۰/۱٪ پلی اتیلن گلیکول دی اکریلات به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی و ۰/۲۱٪ آمونیوم کلراید به‌عنوان عامل تورم‌دهنده به محلول اضافه می‌شوند و به مدت ۶۰ min بر روی همزن مغناطیسی قرار داده می‌شوند. در این مرحله عملیات پاکسازی با نیتروژن برای تخلیه اکسیژن از محیط واکنش انجام می‌شود.

• در مرحله آخر ۰/۰۵٪ پتاسیم پرسولفید به‌عنوان آغازگر واکنش به محلول اضافه می‌شود و دمای ظرف واکنش بر روی 40°C تنظیم می‌شود. واکنش ژلی شدن به مدت ۱۵ min انجام می‌شود. ژل پیش ساخته تشکیل شده به مدت ۲۴ h در آب مقطر قرار داده می‌شود تا مونومرهای واکنش نداده از ژل خارج شوند.

• ژل تشکیل شده در کوره‌ای با دمای 75°C به مدت ۲۴ h قرار می‌گیرد تا کاملاً خشک شود و سپس به‌وسیله خردکن پودر شده و برای دسته‌بندی ذرات

جدول ۱ درصد ترکیب اجزای سازنده آب سازندی و آب دریا

نمک	CaCO_3	NaHCO_3	Na_2SO_4	CaCl_2	MgCl_2	KCl	NaCl	TDS (ppm)
آب سازندی (/.)	۰/۱۴	۰/۱۷	۰/۲۲	۰/۵۱	۴/۴۴	۰	۱۱/۴۱	۱۶۸۷۲۵
آب دریا (/.)	۰	۰/۰۰۹	۰/۴۲۸	۰/۱۷۴	۱/۳۰۹	۰/۰۷۶	۲/۷۰۷	۴۷۰۲۷

1. Tetramethylethylenediamine

2. Water Soluble Fractions (WSF)

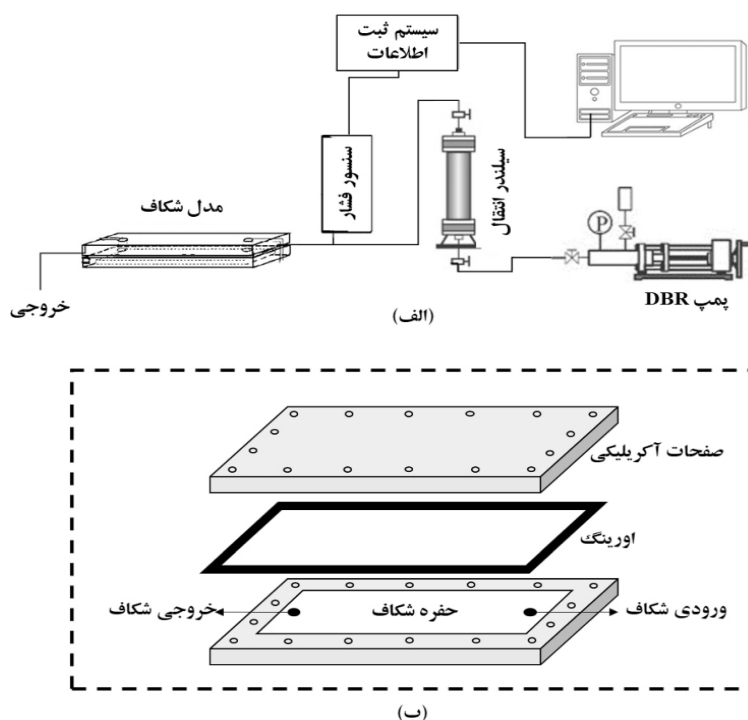
برای تزریق و تولید سیالات روی مدل نصب شده است. شماتیکی از دستگاه هل شاو و نحوه ساخت آن در شکل ۲ نشان داده شده است. طول شکاف ۴۰ cm و عرض آن ۱۰ cm است. حجم فضای خالی شکاف ۷۶ cm است و فاصله بین دو صفحه که بیانگر عرض شکاف است برابر با ۱/۹ mm است. سناریو تزریق در این آزمایشات شامل ۳ مرحله است. ابتدا ۲ حجم حفره^۱ (PV) آب دریا با دبی ۴ cc/min به شکاف تزریق می‌شود. سپس ۲ حجم حفره ژل متورم شده با دبی ۴ cc/min به شکاف تزریق می‌شود. پس از قرارگیری ژل‌ها در شکاف به منظور بررسی عملکرد انسداد آنها، ۵ حجم حفره شوراب به ترتیب با دبی‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ cc/min به شکاف تزریق می‌شود. برای ارزیابی مقاومت ژل در برابر جریان آب از پارامتر ضریب مقاومت باقی‌مانده^۲ (Frr) استفاده می‌شود که به صورت رابطه ۲ تعریف می‌شود.

$$F_{rr} = \frac{\Delta P_a}{\Delta P_b} \quad (2)$$

همچنین پایداری ژل متورم شده در برابر افزایش شوری و حضور گاز کربن دی اکسید نیز بررسی می‌شود. آزمایشات اندازه‌گیری نسبت تورم نمونه ژل پیش ساخته در فشار ۱ atm و دمای اتاق انجام شده‌اند.

آزمایشات هل شاو سل

در این قسمت از آزمایشات، عملکرد ژل در انسداد شکاف با استفاده از دستگاه هل-شاو بررسی شده است. شکل ۲ تجهیزات لازم برای انجام آزمایشات دینامیک ژل پیش ساخته در سیستم هل-شاو سل را نشان می‌دهد. این سامانه شامل پمپ DBR، سیستم ثبت اطلاعات فشار، سیلندر انتقال و مدل شکاف است. مدل شکاف شبیه‌سازی شده متشکل از دو صفحه شفاف آکرلیکی است که روی یکی از آنها شکاف با استفاده از لیزر حک شده است. از پیچ و مهره برای محکم کردن دو صفحه استفاده می‌شود و فضای شکاف به وسیله یک اورینگ مناسب آب‌بندی شده است. دو شیر ورودی و خروجی



شکل ۲ دستگاه آزمایشات هل شاو سل: الف) ستاپ آزمایشگاهی و ب) شماتیک مدل شکاف

1. Pore Volume
2. Residual Resistance Factor

هل شاو سل برابر با فشار محیط است. جدول ۲ طراحی آزمایشات سیستم هل شاو سل را نشان می‌دهد. منظور از نسبت انطباق^۲ (Rp) نسبت قطر ذرات ژل متورم شده به عرض شکاف است. برای تعیین قطر ذرات از میانگین قطر کوچک و بزرگ آنها استفاده می‌شود.

آزمایشات میکرومدل

در این پژوهش از میکرومدل ناهمگن شکافدار برای مطالعه کاربرد ذرات ژل پیش ساخته در کاهش (قطع) تولید آب و افزایش بازیافت نفت استفاده شده است. برای ساختن میکرومدل ابتدا توسط نرم‌افزار Corel Draw طرح محیط متخلخل ناهمگن طراحی شده با استفاده از برش لیزری روی شیشه حکاکی می‌شود، سپس سطح شیشه حکاکی شده توسط شیشه‌ی دیگری پوشانده می‌شود. شکل ۳ الگوی میکرومدل ناهمگن استفاده شده را نشان می‌دهد. این مدل برگرفته از الگوی تزریق و تولید ۵ نقطه‌ای است که تزریق سیالات از طریق شکاف صورت می‌گیرد. طرح شکاف در این مدل به صورت یک شکاف دو شاخه انتخاب شده است تا بتوان امکان تغییر جهت جریان ذرات ژل و قرارگیری آنها در شبکه شکاف غیر ممتد را مورد بررسی قرار داد و در ضمن ناحیه شکافدار در بخش وسیع‌تری از محیط متخلخل گسترده شود.

که در آن ΔP_a اختلاف فشار پایدار شده جریان سیال در دو سر شکاف بعد از قرارگیری ژل و ΔP_b اختلاف فشار جریان سیال در دو سر شکاف قبل از قرارگیری ژل است. همچنین پس از تزریق شورا ب ثانویه در هر دبی تزریقی، تراوایی شبکه ژل به کمک رابطه دارسی مطابق رابطه ۳ محاسبه می‌شود.

$$k = \frac{q \mu L}{A \Delta P_a} \quad (3)$$

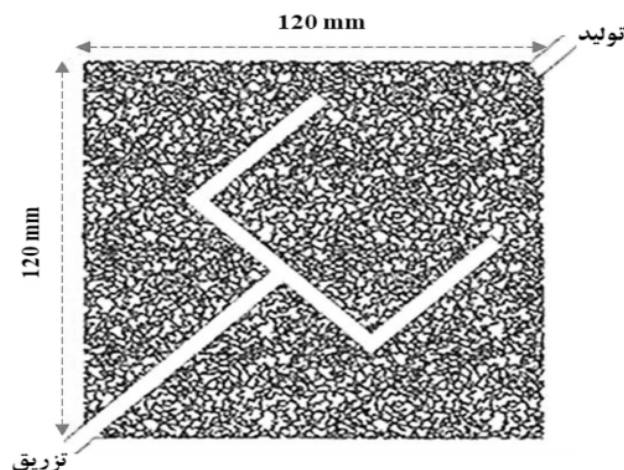
که در آن k تراوایی شبکه ژل پیش ساخته برحسب دارسی، q دبی تزریقی برحسب سانتی‌متر مکعب بر ثانیه، μ ویسکوسیته سیال تزریقی برابر با ۱ سانتی‌پويز، L طول سیستم برابر با ۴۰ cm، A سطح مقطع جریان برابر با $1/9 \text{ cm}^2$ و ΔP_a فشار تزریقی پایدار شده برحسب اتمسفر است. پارامتر دیگری که برای ارزیابی عملکرد ژل در انسداد شکاف اندازه‌گیری می‌شود، فشار میان‌شکافت^۱ است که عبارت است از بیشترین فشار تزریقی که شبکه ژل بدون فروپاشی می‌تواند در برابر جریان آب تحمل کند. همچنین تصاویر نحوه حرکت ژل و آب تزریقی ثانویه از مدل شکاف ثبت و گزارش می‌گردند. در این آزمایشات تأثیر اندازه ذرات ژل پیش ساخته، شوری آب مورد استفاده در متورم کردن ژل، شوری آب تزریقی ثانویه و دبی تزریقی آن بر عملکرد ژل در انسداد شکاف بررسی شده است آزمایشات هل شاو سل در دمای محیط انجام شده‌اند و فشار خروجی

جدول ۲ طراحی آزمایشات دینامیک در سیستم هل-شاو سل

شماره آزمایش	اندازه ذرات ژل خشک (مش)	اندازه ذرات ژل خشک (mm)	نسبت انطباق	شوراب مورد استفاده در تورم ژل	شوراب تزریقی ثانویه	دبی آب تزریقی (cc/min) ثانویه
۱	۱۶-۱۲	۱/۱۸- ۷/۱	۲/۹	آب دریا	آب دریا	۱،۲،۴،۸
۲	۱۶-۱۲	۱/۱۸- ۷/۱	۲/۹	آب دریا ۱۰۰ بار رقیق شده	آب دریا	
۳	۱۶-۱۲	۱/۱۸- ۷/۱	۲/۹	آب دریا	آب دریا ۱۰۰ بار رقیق شده	
۴	۲۰-۱۸	۰/۸۵- ۱	۱/۹	آب دریا	آب دریا	
۵	۳۰-۲۰	۰/۶- ۰/۸۵	۱/۳	آب دریا	آب دریا	
۶	۵۰-۴۰	۰/۳- ۰/۴۲۵	۰/۷	آب دریا	آب دریا	

1. Breakthrough Pressure

2. Matching Size Ratio



شکل ۳ الگوی میکرومدل ناهمگن دارای شکاف و ماتریس

ژل، از آب سازندی (FW)، آب دریا (SW)، آب دریا ۱۰ بار رقیق شده (۱۰ dsw) و آب دریا ۱۰۰ بار رقیق شده (۱۰۰ dsw) استفاده شد. در این مرحله، از ذرات ژل پیش ساخته با اندازه مش ۴۰-۵۰ (μm) ۲۹۷ تا ۴۰۰ (μm) استفاده شد. نتایج آزمایشات در شکل ۴ نشان داده شده است. وقتی که ذرات ژل پیش ساخته در تماس با آب قرار می گیرند، گروه های عاملی آمیدی در آنها هیدرولیز شده و سبب تشکیل گروه های کربوکسیلیک آبدوست در زنجیرهای پلیمری می شوند. در ابتدا بنابر اختلاف فشار اسمزی بین آب و ژل، مولکول های آب می توانند به ساختار ژل نفوذ کنند و جذب گروه های کربوکسیلیک آبدوست شوند و از این رو حجم ذرات ژل افزایش می یابد. با گذر زمان فشار اسمزی مربوط به الاستیسیته شبکه ژل نیز افزایش می یابد تا جایی که با اختلاف فشار اسمزی بین آب و ژل برابر شود [۲۹]. بنابراین پس از گذشت مدت تقریبی ۲/۴ h ظرفیت تورم ژل ها به پایداری می رسد و برای مدت زمان طولانی ثابت می ماند که بیانگر پایداری مناسب ژل پیش ساخته است. بر طبق نتایج، نسبت تورم ژل پیش ساخته پس از قرار گرفتن در آب دریا به مقدار ۲۰ می رسد. با ۱۰ برابر و ۱۰۰ برابر رقیق کردن آب دریا، نسبت تورم ژل در این محلول ها به ترتیب ۲۳ و ۲۹ می شود.

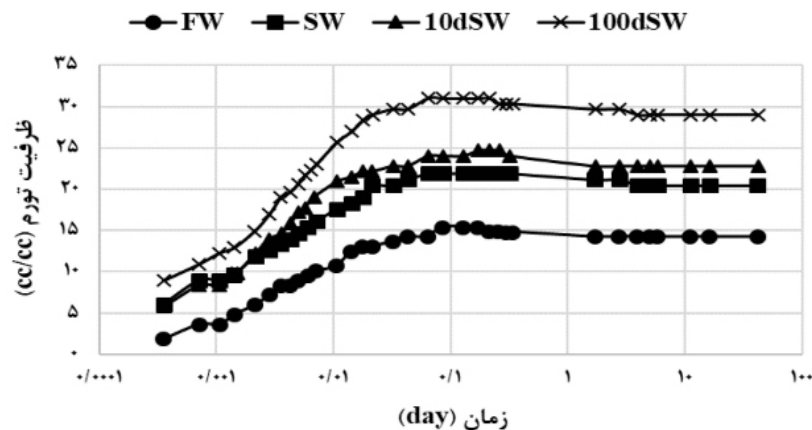
تخلخل مدل ناهمگن طراحی شده برابر ۳۸٪، حجم حفره آن ۰/۷۱۱ cc، میانگین قطر حفرات و گلوله ها به ترتیب برابر ۲۵۰ و ۱۴۰ میکرومتر و عرض شکاف در آن برابر ۵ mm است. در این آزمایش ابتدا میکرومدل کاملاً از نفت اشباع می شود و برای ایجاد ترشوندگی نفت-دوست در آن تحت فرآیند پیرسازی با نفت خام در دمای 80°C قرار می گیرد. سناریوهای تزریق مشابه با آزمایشات هل-شاو سل دارای ۳ مرحله است. در ابتدا ۴ حجم حفره آب دریا ۱۰۰ بار رقیق شده با دبی ۰/۰۰۱ cc/min به مدل تزریق می شود تا وقتی که نفتی از خروجی تولید نشود. پس از آن ژل متورم شده به منظور انسداد شکاف با دبی ۰/۰۰۵ cc/min تزریق می شود. در مرحله آخر به منظور بررسی عملکرد ژل ها در کنترل یکنواختی جبهه، آب کم شور ثانویه با دبی ۰/۰۰۱ cc/min به مدل تزریق می شود. آزمایشات میکرومدل در دما و فشار محیط انجام شده اند، هدف این بخش مشاهده ساز و کارهای انتشار ذرات ژل پیش ساخته در محیط متخلخل شکاف دار است.

نتایج و بحث

آزمایشات نسبت تورم

تأثیر شوری بر ظرفیت تورم

برای اندازه گیری تأثیر شوری بر ظرفیت تورم



شکل ۴ ظرفیت تورم ژل پیش ساخته سنتز شده در شوراب های مختلف

طبق نتایج هنگامی که اندازه ذرات از مش ۲۰-۳۰ تا مش ۴۰-۵۰ ریزتر می شوند، به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم ذرات ظرفیت تورم ژل افزایش می یابد. می دانیم که آب به درون حفرات پلیمری و سطح ذرات جذب می شود. بنابراین با افزایش سطح ذرات ژل، ظرفیت تورم آن افزایش می یابد. وقتی که ذرات ژل بیش از اندازه خرد می شوند (مش ۱۰۰-۱۲۰) باعث می شود که تعدادی از حفرات پلیمری موجود در شبکه سه بعدی ژل خرد شوند و قابلیت حبس آب را از دست بدهند، بنابراین ظرفیت تورم آنها کاهش می یابد. در نتیجه ذرات با اندازه مش ۴۰-۵۰ بیشترین ظرفیت را در جذب آب دارند.

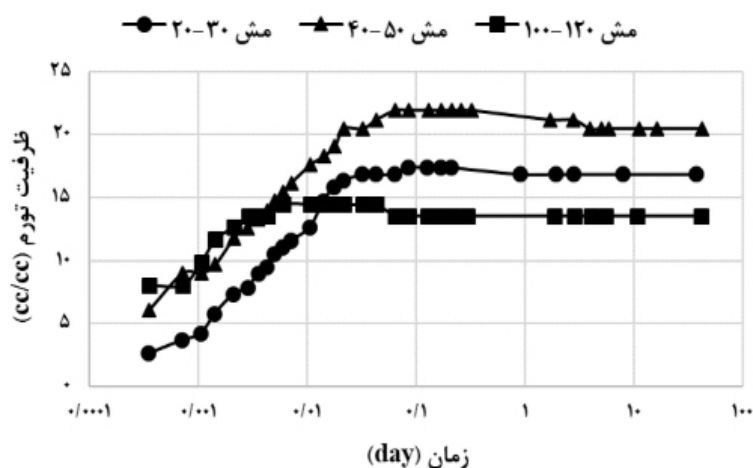
تأثیر دما بر ظرفیت تورم

هنگامی که ژل پیش ساخته به مخزن hk تزریق می شود در دمای بیشتری نسبت به سطح زمین قرار می گیرد. به منظور بررسی این عامل مهم، ظرفیت تورم ژل پیش ساخته با اندازه مش ۱۰۰-۱۲۰ در آب دریا در دمای 80°C اندازه گیری و نتایج آن با دمای 20°C مقایسه شد. نتایج این آزمایش در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش دما تعداد بیشتری از گروه های عاملی آبدوست روی زنجیرهای پلیمری ایجاد می شود [۱۶] و به عبارتی شبکه سه بعدی ژل پیش ساخته منبسط می شود، در نتیجه آب بیشتری به درون حفرات ژل نفوذ می کند به طوری که نسبت تورم آن از $13/5$ به $16/5$ افزایش پیدا می کند.

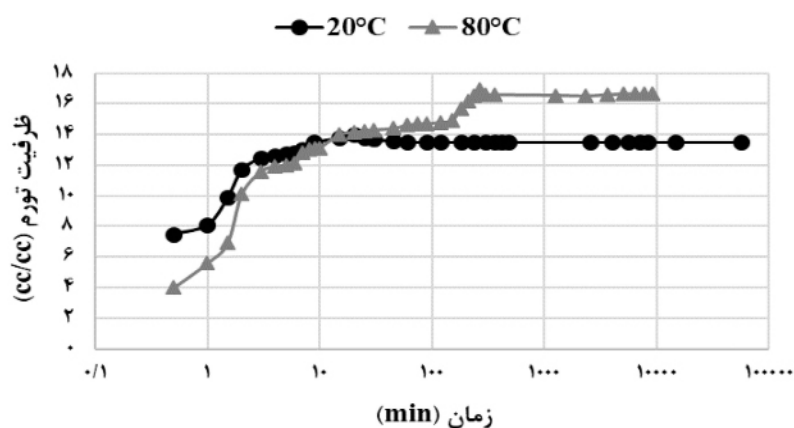
بنابراین با کاهش شوری ظرفیت تورم ژل افزایش می یابد. همچنین از نتایج شکل ۴ در می یابیم که ژل پیش ساخته در آب دریا در مقایسه با آب سازندی بیشتر متورم می شود. به علت وجود نیروی دافعه بین زنجیرهای پلیمری که از بار سطحی گروه های عاملی آبدوست ناشی می شود، یک فضای متخلخل و سه بعدی در ساختار ژل تشکیل می شود که این حفرات محل استقرار مولکول های آب هستند. در واقع مولکول های قطبی آب به علت بار سطحی مثبت روی اتم اکسیژن خود، می توانند جذب گروه های کربوکسیلیک آبدوست روی زنجیرهای پلیمری شوند [۱۶]. با افزایش غلظت نمک، کاتیون های موجود در محلول خصوصاً کاتیون های دو ظرفیتی، بیشتر به ساختار ژل نفوذ می کنند و سبب مصرف شدن تعداد بیشتری از گروه های کربوکسیلیک آبدوست می شوند، بنابراین آب کمتری به ساختار ژل نفوذ می کند و ظرفیت تورم آن کاهش می یابد.

تأثیر اندازه ذرات بر ظرفیت تورم

برای بررسی تأثیر اندازه ذرات ژل پیش ساخته بر ظرفیت تورم آن، آزمایشات اندازه گیری ظرفیت تورم ذرات ژل با اندازه مش ۲۰-۳۰ ($595\text{ }\mu\text{m}$ تا $841\text{ }\mu\text{m}$)، ۴۰-۵۰ ($297\text{ }\mu\text{m}$ تا $400\text{ }\mu\text{m}$) و ذرات با اندازه مش ۱۰۰-۱۲۰ ($125\text{ }\mu\text{m}$ تا $149\text{ }\mu\text{m}$) استفاده شده است. شوراب مورد استفاده در این مرحله آب دریا است که نتایج این آزمایشات در شکل ۵ آمده است. بر



شکل ۵ تأثیر اندازه ذرات ژل پیش ساخته بر ظرفیت تورم آنها در حضور شوراب‌های مختلف



شکل ۶ تأثیر دما بر ظرفیت تورم ژل پیش ساخته

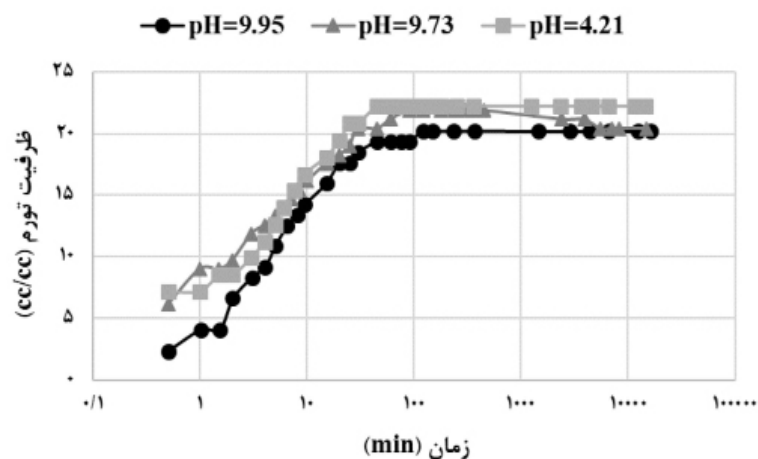
تأثیر pH بر ظرفیت تورم

پس از تزریق ژل پیش ساخته به مخزن، ژل در pH متفاوتی نسبت به سیال اولیه که در آن متورم شده است قرار می‌گیرد. برای بررسی تأثیر این عامل، با افزودن بافر اسیدی ($\text{pH}=4$) و بافر بازی ($\text{pH}=10$) به آب دریا، ظرفیت تورم ژل پیش ساخته با مش ۴۰-۵۰ در محیط‌های اسیدی و بازی اندازه‌گیری شد. شکل ۷ نسبت تورم ژل پیش ساخته را در سه نمونه آب دریا با pH مختلف نشان می‌دهد. توجه شود که آب دریای ساخته شده در آزمایشگاه دارای خاصیت بازی ($\text{pH}=9.73$) است. بر طبق نتایج، کاهش pH موجب افزایش نسبت تورم ژل می‌شود چراکه تعداد گروه‌های عاملی آبدوست در زنجیره‌های پلیمری افزایش می‌یابد و از این رو

میزان جذب مولکول‌های آب نیز افزایش می‌یابد [۱۶]. با این وجود حساسیت ظرفیت تورم این نوع از ژل سنتز شده نسبت به pH بسیار کم است که بیانگر پایداری مناسب آن در محیط‌های اسیدی و بازی است.

تأثیر اجزای نفتی قابل حل در آب بر ظرفیت تورم

در مخازن نفتی آب سازندی و نفت به مدت بسیار طولانی در تماس با هم قرار می‌گیرند و به همین دلیل آب سازندی حاوی اجزاء نفتی قابل حل (WSF) است که می‌تواند بر عملکرد ژل پیش ساخته تأثیر بگذارد. آب سازندی حاوی ترکیبات نفتی قابل حل بر طبق روش اندرسون و همکاران [۳۰] در آزمایشگاه تهیه و استفاده شده است.



شکل ۷ تأثیر pH بر ظرفیت تورم ژل پیش ساخته

شکل، با افزایش ۱۰۰ برابری شوری، ظرفیت تورم ژل پس از گذشت ۳۵ روز به مقدار ۸۴٪ ظرفیت تورم اولیه خود می‌رسد. به عبارت دیگر با افزایش ۱۰۰ برابری شوری محیط، ذرات ژل تنها ۱۶٪ از آب جذب شده درون شبکه‌ای خود را از دست می‌دهد. پایداری ژل در برابر افزایش شوری را می‌توان به حضور نانوذرات سیلیکا در ساختار ژل نسبت داد. در واقع حضور تنها ۸٪ وزنی از نانوسیلیکا سبب افزایش سطح مؤثر زنجیرهای پلیمری برای جذب مولکول‌های آب شده و از این رو مقدار آب پیوندی در ساختار ژل نسبت به مقدار آب آزاد در حفرات شبکه سه بعدی ژل افزایش می‌یابد. بنابراین با افزایش شوری محیط، ژل‌ها آب پیوندی جذب شده خود را به خوبی حفظ کرده و پایداری بالایی از خود نشان می‌دهند.

پایداری ژل متورم شده در حضور کربن دی اکسید

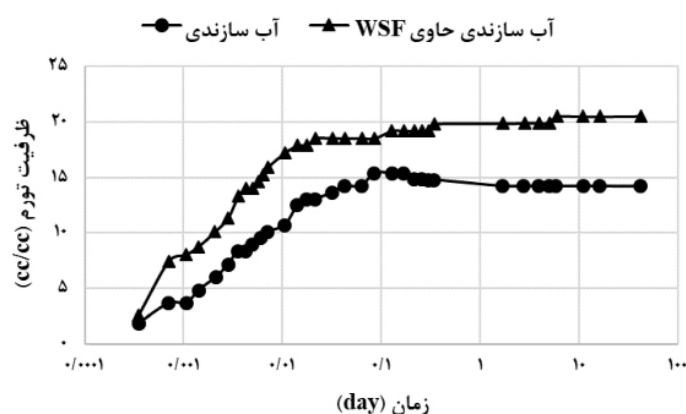
در مخازنی که گاز کربن دی اکسید به آنها تزریق می‌شود، ذرات ژل تزریق شده به مخزن در تماس با گاز کربن دی اکسید می‌توانند آب جذب شده خود را از دست بدهند. جهت بررسی پایداری ژل پیش ساخته در حضور گاز کربن دی اکسید، ابتدا دو نمونه ژل دره‌ای پیش ساخته با اندازه مش ۲۰-۳۰ و ۱۲۰-۱۰۰ در آب دریا و آب دریا ۱۰۰ بار رقیق شده به تورم کامل می‌رسند.

شکل ۸ ظرفیت تورم ژل پیش ساخته با مش ۴۰-۵۰ را در حضور آب سازندی و آب سازندی حاوی ترکیبات نفتی قابل حل نشان می‌دهد. بر طبق نتایج، حضور اجزا نفتی قابل حل در آب سازندی موجب افزایش ظرفیت تورم از مقدار ۱۴ به ۲۰ شده است. در واقع ترکیبات آب دوست موجود در اجزاء نفتی مانند گروه‌های نفتنیک اسید و کربوکسیلیک اسید می‌توانند به درون ساختار پلیمری ژل پیش ساخته نفوذ کرده و در نتیجه قابلیت جذب آب بیشتری به آن بدهند.

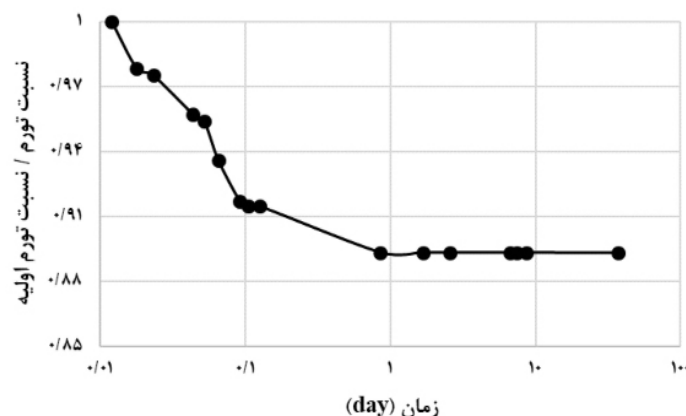
پایداری ژل پیش ساخته متورم شده

پایداری ژل متورم شده در برابر تغییر شوری

یکی از شرایط ممکن در تزریق ذرات ژل پیش ساخته به مخزن، افزایش شوری محیط است که می‌تواند سبب کاهش نسبت تورم ذرات ژل شده و بر عملکرد آنها تأثیر منفی بگذارد، بنابراین ذرات ژل بایستی که در برابر افزایش شوری محیط پایداری مناسبی داشته باشند. در این آزمایش، ابتدا ذرات ژل پیش ساخته به مدت ۱۰ روز در آب دریا ۱۰۰ بار رقیق شده قرار می‌گیرد تا به تورم کامل برسد. سپس محلول آبی چندین بار با آب دریا جابه‌جا می‌شود و نسبت تورم آن اندازه‌گیری می‌شود. **شکل ۹** میزان کاهش ظرفیت تورم ژل پیش ساخته را در اثر تغییر شوری نشان می‌دهد. مطابق این



شکل ۸ تأثیر اجزای نفتی قابل حل در آب بر ظرفیت تورم ژل پیش ساخته



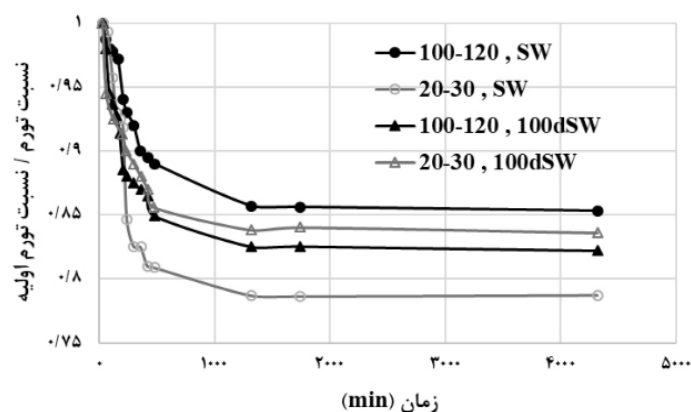
شکل ۹ پایداری ژل پیش ساخته متورم شده در اثر افزایش شوری محیط

بسیار خوبی را در برابر گاز کربن دی اکسید از خود نشان دادند. علت این امر به نانوذرات سیلیکا وابسته است که موجب افزایش آب پیوندی در ساختار سه بعدی ژل شده و این آب پیوندی توسط نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بسیار قوی در ساختار ژل مستقر شده است. همچنین نانوذرات با پوشاندن سطح حفرات در ساختار ژل، سبب کاهش دسترسی گاز کربن دی اکسید به آب پیوندی و حتی آب آزاد می شوند.

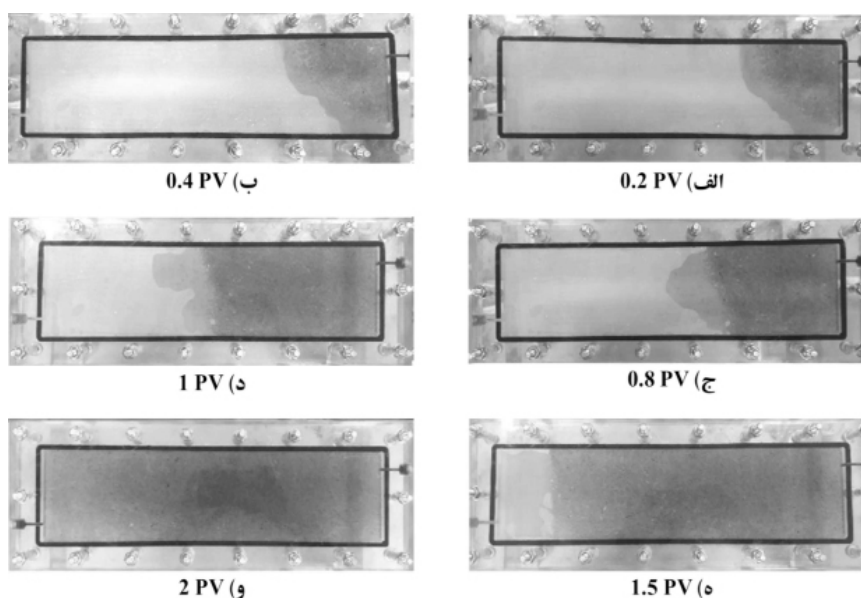
آزمایشات هل ساو سل

ابتدا جهت بررسی توانایی ژل پیش ساخته در انسداد شکاف، نتایج آزمایش شماره ۴ مطابق جدول ۲ به عنوان آزمایش پایه بررسی می شوند. شکل ۱۱ نحوه حرکت ذرات ژل پیش ساخته را در شکاف در طول زمان (برحسب حجم تزریقی) نشان می دهد.

سپس این نمونه ها در معرض گاز کربن دی اکسید قرار می گیرند تا میزان نگهداشت آب آنها بررسی شود. نتایج این آزمایش در شکل ۱۰ نشان داده شده است. ژل پیش ساخته با اندازه مش ۱۲۰-۱۰۰ و متورم شده در آب دریا پس از ۷۱ h مجاورت با کربن دی اکسید، تنها ۱۵٪ از آب اولیه خود را از دست می دهد که دارای بیشترین پایداری است. کاهش شوری برای این اندازه مش سبب کاهش پایداری آن می شود. از طرفی ژل پیش ساخته با اندازه مش بزرگتر (۲۰-۳۰) و متورم شده در آب دریا پس از مجاورت با کربن دی اکسید، ۲۲٪ از آب اولیه خود را از دست می دهد که دارای کمترین پایداری است. کاهش شوری برای این اندازه از ذرات موجب افزایش پایداری آن شده است. به عنوان نتیجه گیری کلی ذرات ژل پیش ساخته پایداری



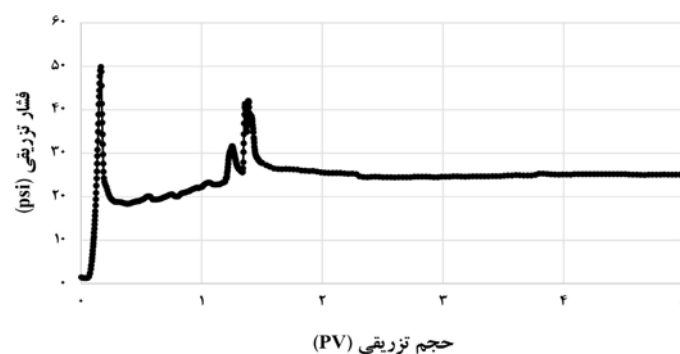
شکل ۱۰ پایداری ژل پیش ساخته متورم شده در حضور طولانی مدت کربن دی اکسید



شکل ۱۱ نحوه حرکت ذرات ژل پیش ساخته با اندازه مش ۲۰-۱۸ در مدل شکاف برای آزمایش ۴ (تزریق از سمت راست و تولیت از سمت چپ صورت می گیرد)

را از دست می دهند و به همین علت ژل ها پس از ۲ PV حجم تزریقی به انتهای شکاف می رسند. آب خارج شده از ژل ها در حین حرکت ذرات در شکاف، اندکی جلوتر از جبهه ژل در شکاف حرکت می کند که در شکل ۱۱ قسمت الف، ب، ج و د قابل مشاهده است. پس از قرارگیری ژل در شکاف، آب دریا با دبی ۱ cc/min به درون شکاف تزریق می شود که رفتار فشار تزریقی آن در شکل ۱۲ آمده است. بر طبق نتایج، با تزریق آب دریا فشار تزریقی ابتدا به مقداری بیشینه افزایش و سپس سریعاً کاهش یافته و در مقدار مشخصی ثابت می شود.

برای مشاهده بهتر ذرات ژل از رنگ شیمیایی آبی در مرحله سنتز ژل استفاده شده است. در ابتدا که غلظت ذرات ژل پیش ساخته در سیال تزریقی پایین است حرکت توده ژل بیشتر شبیه به حرکت مایعات است (شکل ۱۱ قسمت الف و ب و ج). با ادامه تزریق و افزایش غلظت ذرات ژل پیش ساخته، توده ذرات به صورت پیستونی در شکاف جابه جا می شوند (شکل ۱۱ قسمت د و ه). بنابراین رفتار پیشروی ذرات ژل ابتدا مانند سیالات ویسکوز است و سپس رفتار شبه پلاستیک را از خود نشان می دهد. ذرات ژل در حین انتشار در شکاف مقداری از آب خود



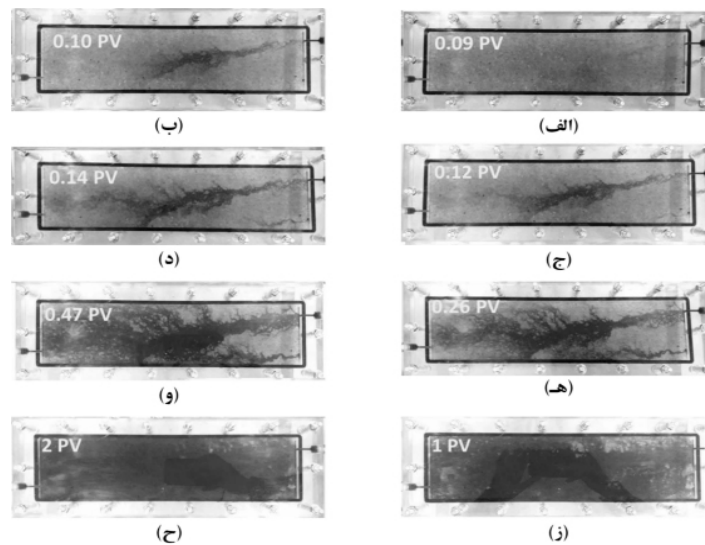
شکل ۱۲ رفتار فشار تزریقی آب دریا در شکاف پر شده توسط ذرات ژل با اندازه مش ۲۰-۱۸ برای آزمایش ۴

ساخته

پس از قرارگیری ژل پیش ساخته در شکاف، آب ثانویه به ترتیب با دبی ۱، ۲، ۴ و ۸ cc/min به شکاف تزریق می‌شود. بر طبق نتایج آزمایش ۴ در **جدول ۳**، با افزایش دبی تا مقدار ۴ cc/min، فشار میان شکافت و فشار پایدار شده کاهش می‌یابد، زیرا با افزایش دبی مقدار ژل خروجی از شکاف افزایش یافته و مسیرهای بزرگتری برای حرکت آب در شبکه ژل شکل می‌گیرد، بنابراین ضریب مقاومت باقی‌مانده کاهش و تراوایی شبکه ژل افزایش می‌یابد. اما با ادامه افزایش دبی تزریقی به ۸ cc/min، فشار میان شکافت و فشار تزریقی پایدار شده افزایش می‌یابد. در واقع در این مرحله تعداد و اندازه مسیرهای شکل گرفته در شبکه ژل به بیشینه خود رسیده است و افزایش بیشتر دبی تزریقی بر طبق رابطه داری منجر به افزایش فشار تزریقی می‌شود، بنابراین ضریب مقاومت باقی‌مانده نیز افزایش می‌یابد. جهت بررسی تأثیر دبی تزریقی آب ثانویه بر نحوه حرکت آن در شکاف پر شده با ذرات ژل، نتایج **شکل ۱۳** و **شکل ۱۴** با هم مقایسه می‌شوند. **شکل ۱۳** نحوه حرکت آب دریا (سیاه رنگ) با دبی ۱ cc/min در شکاف پر شده توسط ذرات ژل (خاکستری رنگ) و **شکل ۱۴** نحوه حرکت آب دریا (خاکستری رنگ) با دبی ۲ cc/min در شکاف پر شده توسط ذرات ژل (سیاه رنگ) را برای آزمایش ۴ نشان می‌دهد.

در واقع تعدادی از ذرات ژل پیش ساخته در بیشینه فشار تزریقی که به فشار میان شکافت معروف است، از شکاف خارج می‌شوند. وجود دو فشار بیشینه در این شکل به این معناست که با ادامه تزریق آب دریا، تعدادی از ذرات ژل پیش ساخته در قسمت‌های دیگر شکاف به سمت خروجی شکاف حرکت کرده و با انسداد آن باعث ایجاد قله فشاری ثانویه می‌شوند. فشار تزریقی پایدار شده که بیانگر مقاومت نهایی ژل‌ها در برابر جریان آب است، برای محاسبه ضریب مقاومت باقی‌مانده و تراوایی شبکه ژل استفاده می‌شود. برای مشاهده نحوه حرکت آب ثانویه در شبکه متخلخل ذرات ژل، چند قطره رنگ قرمز به آب دریا اضافه می‌شود که نتایج آن در **شکل ۱۳** آمده است. بر طبق مشاهدات با ایجاد مقاومت در برابر جریان آب توسط ذرات ژل، آب دریا مجبور است مسیرهای کرمچاله مانندی را در شبکه ذرات ژل ایجاد کند، به‌طوری که پس از تزریق ۱ حجم حفره آب دریا تقریباً تمامی شبکه ذرات ژل توسط آب دریا مورد هجوم قرار می‌گیرند. در آزمایشات هل-شاو سل عملکرد ذرات ژل پیش ساخته در انسداد شکاف و تأثیر پارامترهای مختلف بر آن بررسی می‌شود. از این رو به کمک نمودار فشار تزریقی بر حسب زمان فشار میان شکافت، فشار تزریقی پایدار شده، ضریب مقاومت باقی‌مانده و تراوایی شبکه ژل محاسبه می‌شوند که نتایج آنها در **جدول ۳** آمده است.

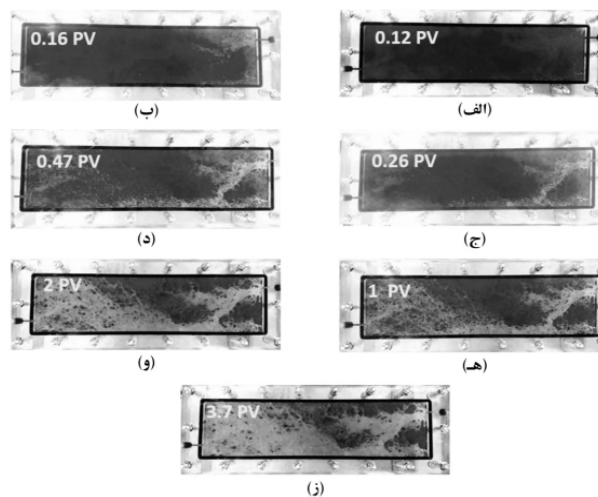
تأثیر دبی تزریقی بر عملکرد انسدادی ژل پیش



شکل ۱۳ نحوه حرکت آب دریا (سیاه رنگ) با دبی ۱ cc/min درون شکاف پر شده توسط ذرات ژل (خاکستری رنگ) با اندازه مش ۱۸-۲۰ برای آزمایش ۴

جدول ۳ نتایج آزمایشات بررسی عملکرد ژل پیش ساخته در انسداد شکاف

شماره آزمایش	دبی آب تزریقی (cc/min)	فشار میان شکافت (psi)	فشار پایدار شده (psi)	زمان میان شکافت (حجم حفره)	ضریب مقاومت باقی مانده	تراوایی شبکه ژل (mD)
۱	۱	۳۲/۵	۱۱/۹	۰/۰۸	۱۲۴	۴۲۹
۲	۱	۲۷/۲	۱۰/۲	۰/۲۸	۱۰۶	۵۰۰
۳	۱	۳۴/۴	۱۲/۶	۰/۰۲	۱۳۰	۴۰۶
۴	۱	۴۹/۷	۲۵/۱	۰/۱۶	۲۴۹	۲۰۷
	۲	۳۸/۷	۱۷/۵	۰/۱۹	۱۱۰	۵۹۳
	۴	۲۲/۳	۱۰/۸	۰/۱۳	۵۶	۱۳۲۱
	۸	۲۴/۹	۱۵/۶	۰/۲۲	۶۶	۳۸۲۰
۵	۱	۳۳/۱	۲۰/۷	۰/۵۴	۲۰۷	۲۵۰
۶	۱	۶/۹	۶/۶	۰/۰۴	۶۶	۷۹۰



شکل ۱۴ نحوه حرکت آب دریا (خاکستری رنگ) با دبی ۲ cc/min درون شکاف پر شده توسط ذرات ژل (سیاه رنگ) با اندازه مش ۱۸-۲۰ برای آزمایش ۴

ژل افزایش می‌یابد. بنابراین نسبت انطباق ۲/۹ برابر نسبت انطباق بحرانی^۱ است که ونگ و همکاران و ژائو و بای نیز در کارهای خود به نسبت انطباق بحرانی ۳ رسیده‌اند [۳۱ و ۳۲]. به نظر می‌رسد که شکسته شدن ذرات در نسبت انطباق خاصی اتفاق می‌افتد که مستقل از خواص ژل و شرایط عملیاتی است چراکه نوع ژل مورد استفاده و شرایط تزریقی در این کار کاملاً متفاوت با کارهای قبلی است. **شکل ۱۵** نحوه حرکت آب دریا با دبی ۱ cc/min در شکاف پر شده توسط ذرات ژل با دو اندازه مش ۲۰-۱۸ و اندازه مش ۱۶-۱۲ را نشان می‌دهد. بر طبق نتایج بدلیل بیشتر بودن مقاومت ذرات ژل با اندازه مش ۲۰-۱۸، آب تزریقی برای عبور از شبکه ژل به ناچار کرمچاله‌های بیشتری در میان آن تشکیل می‌دهد. از طرفی وقتی که آب دریا به درون شبکه ژل با اندازه مش ۱۶-۱۲ تزریق می‌شود با ایجاد مسیر کوچک‌تر به صورت یک کانال به سمت خروجی جریان می‌یابد. این کانال ایجاد شده کمترین مقاومت را در برابر جریان آب دارد و بنابراین آب تزریق شده به سایر قسمت‌های شبکه ژل کمتر نفوذ می‌کند.

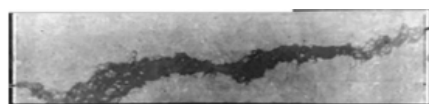
تأثیر شوری بر عملکرد انسدادی ژل پیش ساخته

جهت بررسی تأثیر شوری بر عملکرد انسداد ذرات ژل پیش ساخته در شکاف، دو سناریوی مختلف توسط آزمایشات ۲ و ۳ آزموده می‌شود.

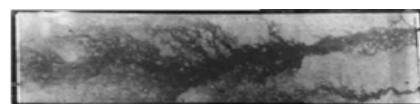
بر طبق نتایج **جدول ۳**، با افزایش دبی تزریقی آب دریا از ۱ cc/min به ۲ cc/min، مقاومت شبکه ژل در برابر آب تزریقی ثانویه کاهش می‌یابد. بنابراین تعداد و اندازه کرمچاله‌های شکل گرفته در شبکه ژل در حین تزریق آب دریا با دبی ۲ cc/min کمتر از تعداد کرمچاله‌های شکل گرفته در شبکه شکاف در حین تزریق آب دریا با دبی ۱ cc/min است. در واقع تزریق آب دریا با دبی ۱ cc/min برای عبور از شبکه ژل، به ناچار کرمچاله‌های بیشتری در میان آن ایجاد می‌کند.

تأثیر اندازه ذرات بر عملکرد انسدادی ژل پیش ساخته

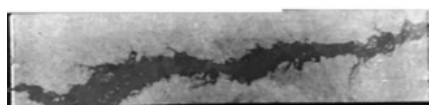
به منظور بررسی تأثیر اندازه ذرات بر عملکرد انسدادی ژل، نتایج آزمایشات ۱، ۴، ۵ و ۶ در جدول ۳ با هم مقایسه می‌شوند. افزایش اندازه ذرات از مش ۴۰-۵۰ تا مش ۱۸-۲۰ سبب افزایش فشار میان شکافت و همچنین فشار پایدار می‌شود، زیرا ذرات بزرگتر انسداد بیشتری در شکاف ایجاد می‌کنند و از این رو موجب افزایش ضریب مقاومت باقی مانده و کاهش تراوایی شبکه ژل می‌شوند. اما با افزایش بیشتر اندازه ذرات به مش ۱۶-۱۲، گرادیان فشار میان شکافت و فشار پایدار کاهش می‌یابد. در واقع این ذرات که نسبت انطباق آنها برابر ۲/۹ است بازدهی انسداد کمتری ایجاد می‌کنند، به طوری که ضریب مقاومت باقی مانده کاهش و تراوایی شبکه



(ج) ۰/۲۶ PV



الف) ۰/۲۶ PV



(د) ۰/۴۷ PV



(ب) ۰/۴۷ PV

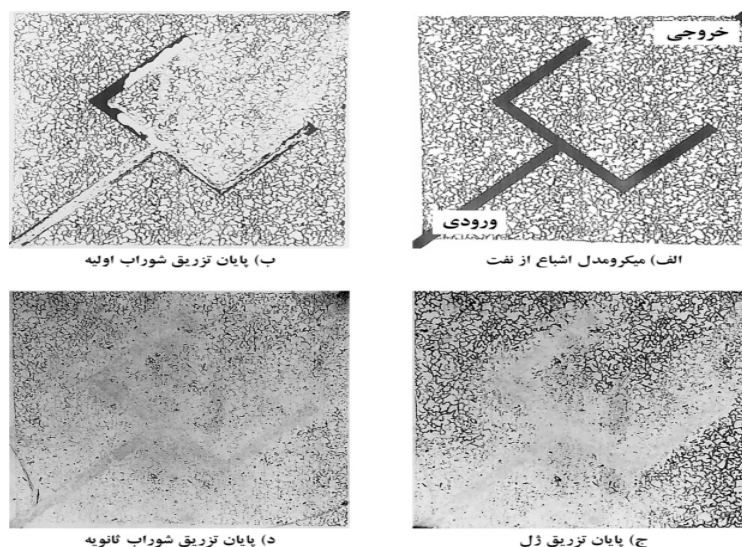
شکل ۱۵ تأثیر اندازه ذرات بر نحوه حرکت آب دریا (سیاه رنگ) با دبی ۱ cc/min در شکاف پر شده توسط ذرات ژل (خاکستری رنگ). الف و ب) ذرات با اندازه مش ۲۰-۱۸ (ج و د) ذرات با اندازه مش ۱۶-۱۲

شکل رنگ سیاه نشان دهنده نفت، نواحی سفید رنگ نشان دهنده آب تزریقی و نواحی خاکستری رنگ نشان دهنده ذرات ژل پیش ساخته هستند. برای محاسبه ضریب بازیافت نفت ماتریس در هر مرحله از سناریوی تزریقی، تصاویر میکرومدل توسط نرم افزار ImageJ آنالیز شده و درصد اشباع نفت (نواحی سیاه رنگ) به کمک روش مساحت سنجی محاسبه می شود. **شکل ۱۶** قسمت الف حالت اشباع اولیه میکرومدل از نفت را نشان می دهد. در این مدل تزریق از سمت چپ-پایین و تولید از سمت راست-بالا انجام می شود. **شکل ۱۶** قسمت ب مقدار نفت باقی مانده را در پایان سیلاب زنی اولیه با آب کم شور (۱۰۰ dsw) نشان می دهد. در این مرحله سیال تزریقی ابتدا از طریق شکاف حرکت می کند زیرا افت فشار مسیر شکاف نسبت به ماتریس بسیار پایین بوده و مقاومت آن در برابر جریان آب تزریقی کمتر است. در ادامه سیال تزریقی تنها مقدار کمی از نفت ماتریس را بین دو شاخه شکاف جابه جا می کند به طوری که ضریب بازیافت نفت ماتریس پس از تزریق ۴ حجم حفره آب کم شور برابر ۲۹٪ به دست می آید.

بر طبق نتایج آزمایش ۲ در **جدول ۳** ذرات ژل متورم شده در آب دریا به علت قدرت ژله ای بیشتر نسبت به ذرات ژل متورم شده در آب دریا ۱۰۰ بار رقیق شده، فشار میان شکافت و فشار پایدار بیشتری ایجاد کرده اند. بنابراین افزایش شوری آب ژل ها موجب افزایش ضریب مقاومت باقی مانده و کاهش تراوایی شبکه ژل می شود. با توجه به نتایج آزمایش ۳ در **جدول ۳**، کاهش شوری آب تزریقی ثانویه موجب افزایش فشار میان شکافت و همچنین فشار حالت پایدار می شود. در واقع تزریق آب دریا ۱۰۰ بار رقیق شده پس از جایگیری ذرات ژل متورم شده در آب دریا، موجب افزایش نسبت تورم ذرات ژل می شود و در نتیجه انسداد شکاف بهبود پیدا می کند. از این رو کاهش شوری آب تزریقی ثانویه سبب افزایش ضریب مقاومت باقی مانده و کاهش تراوایی شبکه ژل می شود.

آزمایش میکرومدل

هدف از انجام این آزمایش بررسی عملکرد ژل پیش ساخته سنتز شده در کاهش تولید آب و افزایش تولید نفت در سیستم میکرومدل ناهمگن شکاف دار است. **شکل ۱۶** مراحل مختلف سناریوی تزریقی را در میکرومدل شکاف دار نشان می دهد. در این



شکل ۱۶ مراحل مختلف سناریوی تزریقی در میکرومدل شکاف دار: الف) حالت اشباع اولیه از نفت (سیاه رنگ)، ب) پس از ۴ PV تزریق ۱۰۰dsw اولیه، ج) پس از تزریق ذرات ژل پیش ساخته (قسمت های خاکستری رنگ در شکاف) و د) پس از ۴ PV تزریق ۱۰۰dsw ثانویه

نتیجه گیری

در این پژوهش ذرات ژل پیش ساخته به روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و بدون استفاده از کاتالیزگر سنتز شده است که عملکرد آن در عملیات کنترل یکنواختی جبهه توسط آزمایشات مختلفی ارزیابی شده است. برخی از نکات به دست آمده از این پژوهش در ادامه آمده است.

- ظرفیت تورم ژل پارامتر مهمی در تعیین موفقیت یک عملیات درمان با ژل است. ژل پیش ساخته‌ای که به مخزن تزریق می‌شود در محیط مختلفی قرار می‌گیرد. در این پژوهش تأثیر شوری، دما، pH، اندازه ذرات ژل و ترکیبات نفتی قابل حل بر ظرفیت تورم نمونه ژل سنتز شده بررسی شدند.

- انتخاب اندازه ذرات بهینه در طراحی عملیات تزریق ژل امر مهمی است. نسبت تورم ذرات ژل پیش ساخته حاضر در اندازه مش ۵۰-۴۰ به بیشترین مقدار خود می‌رسد.

- حضور ترکیبات نفتی آبدوست مانند کربوکسیلیک اسیدها و نفتنیک اسیدها که در آب سازندی قابل حل هستند می‌تواند بر ظرفیت تورم ژل مؤثر باشد. بر طبق نتایج ذرات ژل پیش ساخته در آب حاوی اجزاء نفتی قابل حل ظرفیت تورم بالاتری دارند.

- ذرات ژل پیش ساخته پس از تزریق شدن به مخزن بایستی بتوانند پایداری مناسبی در برابر افزایش شوری و دما، کاهش pH و یا حضور گاز کربن دی اکسید داشته باشند. ژل سنتز شده در این پژوهش در اثر افزایش ۱۰۰ برابری شوری محیط، تنها ۱۶٪ از آب خود را از دست می‌دهد و در حضور کربن دی اکسید ۱۵٪ تا ۲۲٪ از آب خود را از دست می‌دهد که برای بیانگر پایداری مناسب آن است. همچنین حساسیت ظرفیت تورم این نمونه ژل به تغییرات pH و دما کم است.

- آزمایشات دینامیک هل-شاو سل نشان می‌دهد که ذرات ژل شکاف را کاملاً مسدود نمی‌کنند بلکه در طول شکاف یک محیط متخلخل جدیدی را ایجاد می‌کنند.

به‌منظور کاهش جریان آب تزریقی در شکاف و افزایش ضریب بازیافت نفت ماتریس، ذرات ژل پیش ساخته با اندازه مش ۵۰-۴۰ و کاملاً متورم شده در آب دریا، به میکرومدل تزریق شد که نتیجه آن در **شکل ۱۶** قسمت ج نشان داده شده است. بر طبق نتایج، ذرات ژل در حین تزریق بخش زیادی از آب جذب شده خود را از دست می‌دهند که این آب با نفوذ به نواحی دوردست ماتریس و جاروب کردن نفت سبب افزایش ضریب بازیافت ماتریس می‌شود. همچنین مقداری از ذرات ژل در اثر شکسته شدن یا تغییر شکل دادن به درون ماتریس نزدیک شکاف نفوذ می‌کنند که برهم‌کنش بین شکاف و ماتریس را کاملاً مسدود می‌سازند. بنابراین در مرحله تزریق ذرات ژل پیش ساخته به محیط متخلخل، ابتدا آب ژل، سپس مخلوطی از ذرات ژل و آب، و نهایتاً ذرات ژل به درون محیط متخلخل نفوذ می‌کنند. در این مرحله مقدار قابل توجهی از نفت ماتریس جابه‌جا شده است به‌طوری‌که ضریب بازیافت نفت ماتریس به مقدار ۵۶٪ می‌رسد. پس از جایگیری ژل در شکاف، برای بررسی عملکرد آن در انسداد شکاف، آب کم شور ثانویه به میکرومدل تزریق شد که نتایج آن در **شکل ۱۶** قسمت د نشان داده شده است. بر طبق نتایج، آب تزریقی ثانویه کاملاً به سمت ماتریس منحرف می‌شود زیرا شکاف توسط ذرات ژل مسدود شده است و تراوایی آن شدیداً کاهش یافته است. همچنین برهم‌کنش بین شکاف و ماتریس توسط ذرات ژل نفوذ کرده به ماتریس کاملاً مسدود شده است که اجازه ورود آب به شکاف را نمی‌دهد. بنابراین تزریق آب ثانویه سبب افزایش بازدهی جاروب ماتریس شده به‌طوری‌که ضریب بازیافت نفت از ماتریس به مقدار ۹۴٪ می‌رسد. به‌عنوان نتیجه‌گیری کلی تزریق ذرات ژل پیش ساخته به میکرومدل ناهمگن باعث افزایش ضریب بازیافت نفت از ۲۹٪ در سیلاب اولیه به ۹۴٪ در سیلاب ثانویه می‌شود.

آب کم‌شور ثانویه بایستی به محدودیت کاهش قدرت ژلهای ژل‌ها توجه داشت.

• تزریق ذرات ژل پیش ساخته به میکرومدل ناهمگن باعث افزایش ضریب بازیافت نفت ماتریس از مقدار ۲۹٪ در مرحله سیلاب زنی اولیه به مقدار ۹۴٪ در مرحله سیلاب زنی ثانویه شد. در مرحله تزریق ژل به میکرومدل شکافدار، نفوذ ژل و آب آن به ماتریس موجب افزایش برداشت نفت می‌شود.

علائم و نشانه‌ها

HPAM: پلی اکریل آمید هیدرولیز شده

PV: حجم حفره

TEMED: تترا متیل اتیلن دی آمین

Frr: ضریب مقاومت باقی مانده

SR: نسبت تورم

Rp: نسبت انطباق

Vs: حجم ژل متورم شده

WSF: اجزای نفتی قابل حل

Vd: حجم ژل خشک

تراوایی این شبکه ژل به دبی آب تزریقی ثانویه، شوری و اندازه ذرات ژل وابسته است.

• افزایش دبی تزریقی آب ثانویه منجر به جاروب شدن بخش‌های بزرگتری از شبکه ژل جای گرفته در شکاف می‌شود و از این رو بازدهی انسداد را کاهش می‌دهد. بنابراین در عملیات درمان با ژل بهتر است سیلاب زنی ثانویه با کمترین دبی تزریقی ممکن انجام شود.

• تزریق ذرات ژل بزرگتر انسداد بهتری را در شکاف ایجاد می‌کند، اما تازمانی که در حین تزریق به شکاف به ذرات کوچکتر شکسته نشوند. نسبت انطباق بحرانی برای این نمونه از ذرات ژل برابر ۲/۹ به دست آمده است که با توجه به نزدیکی آن با نتایج سایر پژوهش‌ها، به نظر می‌رسد این نسبت مستقل از خواص ژل و شرایط تزریق است.

• ذرات ژل متورم شده در آب شورتر به علت قدرت ژلهای بیشتر، بازدهی انسداد بالاتری در شکاف دارند. از طرفی تزریق آب ثانویه با شوری کمتر به علت افزایش نسبت تورم ذرات، موجب افزایش بازدهی انسداد شکاف می‌شود. بنابراین در تزریق

مراجع

- [1]. Bai, B., Huang, F., Liu, Y., Seright, R. S., & Wang, Y. (2008). Case study on preformed particle gel for in-depth fluid diversion, In SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Doi: <https://doi.org/10.2118/113997-MS>.
- [2]. Bai, B., Wei, M., & Liu, Y. (2013). Field and lab experience with a successful preformed particle gel conformance control technology, In SPE Production and Operations Symposium, Doi: <https://doi.org/10.2118/164511-MS>.
- [3]. Seright, R. S. (2003). Washout of Cr (III)-acetate-HPAM gels from fractures, In International Symposium on Oilfield Chemistry, Doi: <https://doi.org/10.2118/80200-MS>.
- [4]. Wang, D., Zhao, L., Cheng, J., & Wu, J. (2003). Actual field data show that production costs of polymer flooding can be lower than water flooding, In SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific, Doi: <https://doi.org/10.2118/84849-MS>.
- [5]. Bai, B., Li, Y., & Liu, X. (1999). New development of water shutoff and profile control in oilfields in China, Oil Drilling & Production Technology, 20(3): 64-68.
- [6]. Sydansk, R. D., & Romero-Zerón, L. (2011). Reservoir conformance improvement, 138, Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, doi.org/10.1016/j.egyr.2019.06.012.
- [7]. Sydansk, R. D., & Seright, R. S. (2007). When and where relative permeability modification water-shut-off treatments can be successfully applied, SPE Production & Operations, 22(02): 236-247. Doi: <https://doi.org/10.2118/99371-MS>.
- [8]. Seright, R. S. (1995). Gel placement in fractured systems, SPE Production & Facilities, 10(04): 241-248. Doi: <https://doi.org/10.2118/27740-PA>.
- [9]. Seright, R. S., & Lee, R. L. (1999). Gel treatments for reducing channeling in naturally fractured reservoirs, SPE Production & Facilities, 14(04): 269-276. Doi: <https://doi.org/10.2118/59095-PA>.
- [10]. Needham, R. B., Threlkeld, C. B., & Gall, J. W. (1974, April). Control of water mobility using polymers and

- multivalent cations, In SPE Improved Oil Recovery Symposium, Doi: <https://doi.org/10.2118/4747-MS>.
- [11]. Al-Assi, A. A., Willhite, G. P., Green, D. W., & McCool, C. S. (2009). Formation and propagation of gel aggregates using partially hydrolyzed polyacrylamide and aluminum citrate, SPE Journal, 14(03): 450-461. Doi: <https://doi.org/10.2118/100049-PA>.
- [12]. Eoff, R. L., Irimia, A., Egli, M., & Guengerich, F. P. (2007). *Sulfolobus solfataricus* DNA polymerase Dpo4 is partially inhibited by “wobble” pairing between O6-methylguanine and cytosine, but accurate bypass is preferred, Journal of Biological Chemistry, 282(2): 1456-1467, Doi: <https://doi.org/10.1074/jbc.M609661200>.
- [13]. Chauveteau, G., Omari, A., Tabary, R., Renard, M., Veerapen, J., & Rose, J. (2001). New size-controlled microgels for oil production, In SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Doi: <https://doi.org/10.2118/64988-MS>.
- [14]. Coste, J. P., Liu, Y., Bai, B., Li, Y., Shen, P., Wang, Z., & Zhu, G. (2000). In-depth fluid diversion by pre-gelled particles. laboratory study and pilot testing, In SPE/DOE improved oil recovery symposium, Doi: <https://doi.org/10.2118/59362-MS>.
- [15]. Ganguly, S., Willhite, G. P., Green, D. W., & McCool, C. S. (2002). The effect of fluid leakoff on gel placement and gel stability in fractures, SPE Journal, 7(03): 309-315. Doi: <https://doi.org/10.2118/79402-PA>.
- [16]. Bai, B., Li, L., Liu, Y., Liu, H., Wang, Z., & You, C. (2007). Preformed particle gel for conformance control: factors affecting its properties and applications, SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 10(04): 415-422. Doi: <https://doi.org/10.2118/89389-PA>.
- [17]. Bai, B., Liu, Y., Coste, J. P., & Li, L. (2007). Preformed particle gel for conformance control: transport mechanism through porous media, SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 10(02): 176-184, Doi: <https://doi.org/10.2118/89468-PA>.
- [18]. Chauveteau, G., Tabary, R., Le Bon, C., Renard, M., Feng, Y., & Omari, A. (2003, May). In-depth permeability control by adsorption of soft size-controlled microgels, In SPE European Formation Damage Conference, Doi: <https://doi.org/10.2118/82228-MS>.
- [19]. Al-Anazi, H. A., & Sharma, M. M. (2002, February). Use of a pH sensitive polymer for conformance control. In International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Doi: <https://doi.org/10.2118/73782-MS>.
- [20]. Pritchett, J., Frampton, H., Brinkman, J., Cheung, S., Morgan, J., Chang, K. T., & Goodgame, J. (2003). Field application of a new in-depth waterflood conformance improvement tool, In SPE international improved oil recovery conference in Asia Pacific, Doi: <https://doi.org/10.2118/84897-MS>.
- [21]. Khoshkar, P. A., Fatemi, M., & Ghazanfari, M. H. (2020). Static and dynamic evaluation of the effect of nanomaterials on the performance of a novel synthesized PPG for water shut-off and improved oil recovery in fractured reservoirs, Journal of Petroleum Science and Engineering, 189, 107019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107019>.
- [22]. Paprouski, A., Fatemi, M., & Ghazanfari, M. H. (2021). Effect of silicate sodium and graphene nanoplatelets on morphology and rheology characteristics of new synthesized preformed particle gel (PPG) for water shut-off treatment, Journal of Petroleum Science and Engineering, 204, 108736, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108736>.
- [23]. Seright, R. S. (1999). Mechanism for gel propagation through fractures, paper SPE, 55628, 15-19, Doi: <https://doi.org/10.2118/55628-MS>.
- [24]. Seright, R. S. (1997). Use of preformed gels for conformance control in fractured systems, SPE production & facilities, 12(01), 59-65, Doi: <https://doi.org/10.2118/35351-PA>.
- [25]. Seright, R. S. (2001). Gel propagation through fractures, SPE Production & Facilities, 16(04): 225-231, Doi: <https://doi.org/10.2118/74602-PA>.
- [26]. Zhang, H., & Bai, B. (2011). Preformed-particle-gel transport through open fractures and its effect on water flow. SPE Journal, 16(02): 388-400, Doi: <https://doi.org/10.2118/129908-PA>.
- [27]. Imqam, A., Bai, B., Ramadan, M. A., Wei, M., Delshad, M., & Sepehrnoori, K. (2015). Preformed-particle-gel extrusion through open conduits during conformance-control treatments, SPE Journal, 20(05): 1083-1093, Doi: <https://doi.org/10.2118/169107-PA>.
- [28]. Imqam, A., & Bai, B. (2015). Optimizing the strength and size of preformed particle gels for better conformance control treatment, Fuel, 148, 178-185, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.022>.
- [29]. Baker, J. P., Blanch, H. W., & Prausnitz, J. M. (1995). Swelling properties of acrylamide-based ampholytic hydrogels: comparison of experiment with theory, Polymer, 36(5): 1061-1069. Doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)93608-O](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)93608-O).
- [30]. Anderson, J. W., Neff, J. M., Cox, B. A., Tatem, H. E., & Hightower, G. M. (1974). Characteristics of dispersions and water-soluble extracts of crude and refined oils and their toxicity to estuarine crustaceans and fish, Marine biology, 27(1): 75-88. Doi: <https://doi.org/10.1007/BF00394763>.

[31]. Jing, W., Hongling, Z., Huiqing, L., Wei, Z., Haomin, L., Chuanjin, Y., & Yinghao, S. (2017). Quantification of transportation of deformable gel particles in porous media, In SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Doi: <https://doi.org/10.2118/187266-MS>.

[32]. Zhao, Y., & Bai, B. (2022). Selective penetration behavior of microgels in superpermeable channels and reservoir matrices, Journal of Petroleum Science and Engineering, 210, 109897, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109897>.

[۳۳]. رفیع پور، م.، وفایی سفتی، م.، حق طلب، ع.، رزاقی کاشانی، م. و سلیمی، ف. (۱۳۹۱). بررسی خواص رئولوژیکی و کارایی هیدروژل های پلی اکریل آمید-کروم در چاه های نفت دما بالا. پژوهش نفت، ۲۲(۶۹): ۳-۱۶. SID: <https://sid.ir/paper/114737/fa>

[۳۴]. حیدری، ا.، وفایی سفتی، م.، واشقانی فراهانی، ا.، باغبان صالحی، م. و نادری، ح. (۱۳۹۶). بررسی تأثیر قطر ذرات از پیش تشکیل شده ژل پلیمر (پلی اکریل آمید و استات کروم) در کاهش نامتجانس تراوایی، پژوهش نفت، ۲۷(۹۷): ۱۴۲-۱۵۴. SID: <https://sid.ir/paper/115145/fa>

استفاده از الگوریتم بهبود یافته بهینه‌سازی باران جهت شبیه‌سازی حرکت دوغاب سیال در شکاف و ماتریکس

حجت نوری* و علی عالی انوری

گروه مهندسی معدن، دانشکده گروه مهندسی، دانشگاه کاشان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۲۳

چکیده

الگوریتم بهینه‌سازی باران (ROA) یک الگوریتم مبتنی بر جمعیت می‌باشد که با شبیه‌سازی حرکت قطرات باران به یافتن جواب بهینه برای مسائل پیچیده بهینه‌سازی می‌پردازد. این الگوریتم با حرکت دادن قطرات باران به سمت نقاط کمترین با توجه به قطر قطرات باران، قادر است با سرعت و دقت قابل قبولی نقاط کمترین یا بیشترین یک تابع یا مسأله بهینه‌سازی را پیدا کند. جهت بهبود قابلیت جستجو و اکتشاف در این الگوریتم، یک جستجوی تصادفی پیش از شروع به حل مسأله توسط این الگوریتم به این روش اضافه شد که این موضوع از بمب‌های خوشه‌ای الهام گرفته شده است. بدین ترتیب قبل از شروع به بهینه‌سازی توسط ROA، ابتدا نقاط تصادفی در اطراف این قطره باران انتخاب می‌شود و جستجو از نقطه‌ای شروع می‌شود که مقدار کمتری داشته باشد. به همین علت نام الگوریتم جدید به الگوریتم بهبود یافته بهینه‌سازی باران IROA تغییر یافت. کارایی بهینه‌ساز پیشنهادی از طریق بهینه‌سازی یک مسأله شبیه‌سازی در مهندسی معدن (شبیه‌سازی حرکت دوغاب سیمان در ماتریکس و شکاف) آزمایش شد و عملکرد آن با چندین الگوریتم فراابتکاری شناخته شده مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد که IROA قادر است با ارائه سرعت همگرایی سریع‌تر و همچنین کارآمدتر در مقایسه با سایر بهینه‌سازهای موفق منجر به دست‌یابی به جواب‌های دقیق‌تر در مسائل پیچیده بهینه‌سازی شود.

کلمات کلیدی: الگوریتم بهینه‌سازی باران، الگوریتم فراابتکاری، دوغاب سیمان، سرعت همگرایی، ماتریکس

مقدمه

الگوریتم‌های فراابتکاری نامیده می‌شوند، مثل الگوریتم خفاش یا الگوریتم کلونی مورچگان از طبیعت الهام گرفته شده‌اند و یک پدیده طبیعی را جهت پیدا کردن بهترین جواب شبیه‌سازی می‌کنند. امروزه این الگوریتم‌ها قادرند روشی قدرتمند جهت حل بسیاری از مسائل پیچیده مهندسی را ارائه دهند

با توسعه کامپیوترهای قدرتمند، روش‌های جدید و نوینی برای حل برخی از مسائل پیچیده در حوزه مهندسی ارائه گردید. برخی از این روش‌ها که

*مسئول مکاتبات

hnouri_ir@yahoo.com

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4953.3209)

نیز در دو دهه گذشته با موفقیت ظهور کردند. تحقیق در مورد الگوریتم‌های فراابتکاری در این دوران، تعداد زیادی از الگوریتم‌های فراابتکاری جدید را با الهام از فرآیندهای تکاملی یا رفتاری خاص معرفی می‌کند. در بسیاری از موارد، این موج جدید رویکردهای فراابتکاری، بهترین راه حل‌ها را برای برخی از مجموعه‌های توابع بنچمارک ارائه می‌دهد. برخی از این الگوریتم‌ها که به نام الگوریتم‌های فراابتکاری نسل جدید^۱ شناخته می‌شوند، عبارتند از:

الگوریتم بهینه‌سازی باران (ROA) [۱۴]، الگوریتم بهینه‌سازی نهنگ (WOA) [۱۵]، جستجوی ارگانیسم‌های همزیست (SOS) [۱۶]، الگوریتم گرگ خاکستری (GWA) [۱۷]، بهینه‌سازی عنکبوت اجتماعی (SSO) [۱۸]، آموزش بهینه‌سازی مبتنی بر یادگیری (TLBO) [۱۹]، الگوریتم کرم شب تاب (FA) [۲۰]، الگوریتم خفاش (BA) [۲۱]، الگوریتم جستجوی گرانشی (GSA)، تغذیه باکتری‌ها (BFO) [۲۲]، بهینه‌سازی مبتنی بر جغرافیای زیستی (BFO) [۲۳]، کلونی زنبورهای مصنوعی (ABC) [۲۴]. در این تحقیق یکی از جدیدترین الگوریتم‌های فراابتکاری در دسته اخیر یعنی الگوریتم بهینه‌سازی باران (ROA)، انتخاب شد و با ایجاد مقداری بهبود در روش یافتن جواب یک الگوریتم پر سرعت تر و با قابلیت بیشتر بوجود آمد که به نام الگوریتم بهبود یافته بهینه‌سازی باران^۲ (IROA) اسم‌گذاری شد. این الگوریتم قادر است با سرعتی بسیار بیشتر و در زمانی کمتر نسبت به ROA و با تعداد NFE بسیار کمتر به جواب برخی از مسائل پیچیده بهینه‌سازی دست یابد. پس از معرفی این الگوریتم و مقایسه کارایی آن نسبت به برخی از الگوریتم‌های فراابتکاری قدرتمند، یک مسأله بسیار پیچیده شبیه‌سازی مربوط به حرکت دوغاب سیمان در شکاف و ماتریکس با استفاده از این الگوریتم بهبود یافته حل خواهد شد.

هر چند ممکن است گاهی در کم‌ترین‌های نسبی با مشکل مواجه می‌شوند. اصطلاح الگوریتم‌های فراابتکاری یک مفهوم بسیار بالاتر نسبت به‌واژه مورد استفاده برای الگوریتم‌های ابتکاری را نشان می‌دهد و امروزه این الگوریتم‌ها برای حل طیف وسیعی از مسائل بهینه‌سازی استفاده می‌شوند. اخیراً الگوریتم‌های فراابتکاری زیادی برای حل مسائل غیرقابل حل به کار گرفته شده‌اند. جذابیت استفاده از این الگوریتم‌ها در این است که آن‌ها قادر هستند جواب بهینه یا حل مسائل بسیار پیچیده را در زمانی بسیار کوتاه به دست آورند [۱]. مسائل بهینه‌سازی که توجه روش‌های فراابتکاری را به خود جلب کرده‌اند واریانس زیادی دارند، از توابع یک تا چند هدفه، پیوسته تا گسسته و یا محدود تا غیرمحدود. حل این مسائل به دلیل رفتار پیچیده آن‌ها کار ساده‌ای نیست. الگوریتم‌های دقیق اکثرًا چند جمله‌ای نیستند و همچنین ارائه بهترین راه حل‌ها توسط این الگوریتم‌ها معمولاً دارای زمان اجرای غیرعملی و یا الزامات محاسباتی بسیار زیاد هستند. الگوریتم‌های فراابتکاری یک راه حل عملی و کاربردی برای بسیاری از این مسائل ارائه می‌دهند و برای دستیابی به راه حل‌های تقریبی/بهینه در زمان اجرای عملی، برای مسائل بهینه‌سازی بسیار سخت طراحی شده‌اند [۲ و ۳]. اکثر الگوریتم‌های هنرمندانه فراابتکاری ارائه شدند و به نام الگوریتم‌ها فراابتکاری کلاسیک شناخته می‌شوند که برخی از آن‌ها عبارتند از:

الگوریتم‌های ژنتیک (GA) [۴]، تکامل دیفرانسیل (DE) [۵]، برنامه‌نویسی ژنتیک (GP) [۶]، جستجوی تابو (TS) [۷]، روش جستجوی تصادفی تطبیقی هدفمند (GRASP) [۸]، جستجوی محلی تکراری (ILS) [۹]، الگوریتم جهش قورباغه مختلط (SFLA) [۱۰]، ذرات بهینه‌سازی ازدحام [۱۱]، جستجوی پراکنده (SS) [۱۲]، بهینه‌سازی کلونی مورچه‌ها (ACO) [۱۳]. علی‌رغم دست‌آوردهای الگوریتم‌های کلاسیک فراابتکاری، رویکردهای تکاملی جدید و بدیع

1. New Generation

2. Improved Rain Optimization Algorithm

مبانی الگوریتم بهینه‌سازی باران (ROA)

قبل از پرداخت به IROA بهتر است کمی به مبانی و روش کار الگوریتم باران پرداخته شود. همان‌گونه که از نام این الگوریتم مشخص است، حل مسأله توسط این الگوریتم از پدیده باران الهام گرفته شده است. قطرات باران در هنگام بارندگی به سمت نقاط کم ارتفاع‌تر حرکت می‌کنند و در نقاط پست و دارای ارتفاع کمتر جمع می‌شوند. در مسائل بهینه‌سازی نیز جواب یا جواب‌های مسأله در واقع نقاط بیشترین و کمترین هستند و معمولاً نقاطی که کمترین هزینه را در بر می‌گیرند به‌عنوان جواب مسأله انتخاب می‌شوند. به‌طور مثال از بین تمام مسیرهایی که می‌توان از شهر A به شهر B رسید، مسیری که کمترین فاصله را دارد به‌عنوان مسیر بهینه انتخاب می‌شود. بنابراین اگر یک مسأله بهینه‌سازی دو بعدی مشابه سطح زمین که دارای ناهمواری‌های زیادی می‌باشد، در نظر گرفته شود، نقاطی که قطرات باران در آن فرود می‌آیند را می‌توان به‌عنوان برخی از جواب‌های احتمالی این مسأله در نظر گرفت. بنابراین در الگوریتم بهینه‌سازی باران، سطح زمین به‌عنوان صورت مسأله و قطرات باران به‌عنوان جواب‌های احتمالی و شانس مسأله در نظر گرفته می‌شود. این قطرات تحت سازوکارهای متفاوت که در ادامه توضیح داده می‌شود می‌توانند حرکت کنند، تغییر شکل دهند یا از بین بروند. به همین ترتیب، قطرات جدید (یا جواب‌های احتمالی جدید) تولید می‌شوند و در مسیر تکامل قرار می‌گیرند. این فرآیند تا جایی ادامه می‌یابد که یکی از قطرات به نقطه مورد نظر که همان جواب مسأله می‌باشد برسد.

هنگامی که بارندگی آغاز می‌شود، قطرات باران در نقاط مختلف زمین پراکنده می‌گردند و پس از آن دو اتفاق مهم ممکن است برای هر قطره باران رخ دهد: اگر قطره باران بر زمین مسطح فرود آید ممکن است قسمتی از آن توسط خاک جذب

شود و یا قسمتی از آن توسط آفتاب بخار گردد. در این صورت با گذشت زمان اندازه قطره باران می‌تواند کاهش یابد. اگر این قطره باران بر سطحی شیب‌دار فرود آید، می‌تواند به سمت نقاط پایین‌تر حرکت کند و در همین حال ممکن است هنگام حرکت به سمت نقاط پایین‌تر با قطرات دیگر باران برخورد کند و قطر آن افزایش یابد و در عین حال تعداد جمعیت اولیه کاهش یابد. با حرکت قطرات باران به سمت نقاط پایین‌تر، احتمال برخورد قطرات باران با یکدیگر و تشکیل قطرات بزرگ‌تر بیشتر می‌شود و این کار تا جایی ادامه می‌یابد که هر قطره یا مجموعه قطرات بتوانند خود را به یک نقطه کمترین یا یک مانع در مسیر حرکت برسانند. در این صورت حرکت قطرات متصل شده به یکدیگر متوقف می‌شود و با ساکن شدن قطرات دوباره فرآیند جذب یا تبخیر آن‌ها شروع می‌شود. در حقیقت هر قطره یا مجموعه قطرات در نقاط کمترین نسبی تجمع می‌یابند و تشکیل دریاچه‌های فصلی را می‌دهند. با گذشت زمان و پس از توقف بارندگی این دریاچه‌ها کوچک و کوچک‌تر می‌شوند و مختصات آن نقطه کمترین (جواب مسأله) دقیق‌تر به دست خواهد آمد. نکته قابل توجه در الگوریتم باران این است که هر قطره باران تنها یک نقطه یا یکی از جواب‌ها نیست بلکه هر قطره باران دارای یک مختصات مربوط به مرکز قطره و شعاع قطره می‌شود. به این ترتیب هر قطره بلافاصله پس از رسیدن به زمین، یک سطح کوچک را تر می‌کند و در محدوده شعاع خود، می‌تواند اطراف خود را بررسی کند و در حقیقت دارای نوعی آگاهی به اطراف خود است. ROA قادر است تمام اکسترمم‌های نسبی یک تابع را پیدا کند و به این ترتیب نقطه قوت و نقطه تمایز این الگوریتم نسبت به بقیه الگوریتم‌ها در همین مسأله است، چون اکثر الگوریتم‌های بهینه‌سازی تنها به یک جواب می‌رسند ولی در مسائل عملی بسیار پیش می‌آید که به تمام نقاط اکسترمم نیاز باشد.

پیااده سازی ROA

در این قسمت به پیاده سازی الگوریتم باران براساس آنچه در قسمت قبل گفته شد، پرداخته می شود. هر جواب احتمالی مسأله را می توان با یک قطره باران (pop) مدل کرد. هر قطره باران دارای یک مختصات برحسب ابعاد مسأله و یک قطر می باشد که هر دوی آن ها یعنی مختصات نقطه مورد نظر و شعاع قطره باران به صورت تصادفی و در یک بازه مشخص انتخاب می شود. بسته به این که مسأله چقدر پیچیده باشد، تعداد قطرات اولیه باران (n_{pop}) که نشان دهنده جمعیت اولیه است به صورت اختیاری انتخاب خواهد شد. تعداد حدس های اولیه (قطرات اولیه باران) پارامتر بسیار مهمی است و می تواند به شدت بر فرآیند رسیدن به جواب موثر باشد. اگر جمعیت اولیه مقدار کمی باشد، ممکن است جواب مسأله پیدا نشود و اگر جمعیت اولیه زیاد باشد، زمان حل مسأله و در نتیجه هزینه حل مسأله به صورت قابل توجهی افزایش خواهد یافت. پس از آن برای هر قطره باران، مقدار تابع هدف محاسبه می شود. تابع هدف در حقیقت همان مسأله مورد نظر است که الگوریتم به دنبال حل آن است. پس از پیاده سازی الگوریتم به راحتی می توان تابع هدف را تغییر داد و به این ترتیب می توان تابع دلخواهی را به عنوان تابع هدف انتخاب کرد. این تابع می تواند ساده یا بسیار پیچیده باشد و با تغییر این تابع زمان و هزینه حل مسأله تغییر خواهد کرد.

اگر مسأله در فضای دو بعدی حل شود، مختصات محل قرارگیری هر قطره باران تنها از دو متغیر (x, y) تشکیل شده است اما هنگامی که مسأله در فضای n بعدی $[x_1, x_2, \dots, x_n]$ حل می شود، محل هر قطره باران از n متغیر تشکیل شده است:

$$\text{var} = [\text{var}_1, \text{var}_2, \dots, \text{var}_n] \quad (1)$$

پس از انتخاب جمعیت اولیه و پیدا کردن مقدار تابع هدف به ازای هر یک از این نقاط، نقطه ای که دارای کمترین مقدار تابع هدف باشد به عنوان

جواب اولیه مسأله انتخاب می شود. این جواب ممکن است با جواب اصلی مسأله فاصله زیادی داشته باشد ولی در هر صورت از بقیه جواب های حدس زده شده بهتر است. در ادامه در تعداد مشخصی تکرار سعی می شود جواب مسأله بهبود پیدا کند. برای این منظور در هر تکرار هر قطره باران، بسته به اندازه شعاع خود (R_n)، مقدار تابع هدف را در هر یک از کرانه های خود به ازای هر متغیر چک می کند. بنابراین اگر تابع هدف را با CostFunction نشان دهیم، برای تابعی با n متغیر، در هر تکرار برای هر قطره باران $2n$ مرتبه تابع هدف محاسبه می شود:

$$\text{Cost}_{\text{var}_1} = \text{CostFunction}(\text{var}_1 \pm R_1, \text{var}_2, \dots, \text{var}_n) \quad (2)$$

$$\text{Cost}_{\text{var}_2} = \text{CostFunction}(\text{var}_1, \text{var}_2 \pm R_2, \dots, \text{var}_n) \quad (3)$$

$$\text{Cost}_{\text{var}_n} = \text{CostFunction}(\text{var}_1, \text{var}_2, \dots, \text{var}_n \pm R_n) \quad (4)$$

برای درک بهتر فرض کنید که مسأله در فضای دو بعدی قرار دارد و در حقیقت قطره باران بر روی یک سطح قرار گرفته است. اگر سطح مورد نظر که قطره روی آن قرار گرفته است، افقی نباشد و شعاع قطره به اندازه کافی کوچک باشد، مقدار تابع هدف در کرانه های قطره با مقدار تابع هدف در مرکز آن متفاوت خواهد بود. اگر مختصات مرکز قطره (x, y) باشد، مختصات کرانه ها در جهت x برابر با $(x+R, y)$ و $(x-R, y)$ خواهد بود. به همین ترتیب مختصات کرانه ها در جهت y برابر با $(x, y+R)$ و $(x, y-R)$ می باشد. مقدار تابع هدف در این چهار نقطه چک می شود و از بین این چهار نقطه، دو نقطه با ارتفاع کمتر (مقدار تابع هدف کمتر) نسبت به مرکز قطره مشخص می شود. به این ترتیب دو جهت برای حرکت قطره مشخص می شود که اگر قطره باران به اندازه شعاع خود در هر یک از این دو جهت حرکت کند، مقدار تابع هدف کاهش می یابد. نهایتاً برآیند این دو جهت به عنوان جهت

مشخص شده در مرحله قبل حرکت می‌کند. نکته اینجاست تا زمانی که مقدار تابع هدف در حال کاهش می‌باشد، این قطره در جهت مشخص شده حرکت می‌کند (شکل ۲). در صورتی که قطره باران دیگر نتواند به نقاط پائین‌تر هدایت شود، قطر قطره باران با نسبت از قبل مشخص شده‌ای کاهش می‌یابد. به‌طور مثال اگر قطره باران در جهت مشخص شده حرکت کند و مقدار تابع هدف افزایش یابد، قطره بدون اینکه حرکت را انجام دهد کوچک‌تر می‌شود. این امر باعث می‌شود که در تکرار بعدی جستجو محلی قطره با دقت بیشتری انجام شود. اگر اندازه قطره باران از مقدار مشخصی کوچک‌تر شود این قطره حذف خواهد شد. قطرات نزدیک به هم، به یکدیگر متصل می‌شوند و تشکیل یک قطره باران را می‌دهند. این کار باعث می‌شود سرعت رسیدن به جواب به‌شدت افزایش یابد. به این منظور در هر تکرار پس اینکه موقعیت جدید هر قطره پیدا شد، فاصله هر قطره باران با تمام قطرات دیگر محاسبه می‌شود و قطراتی که از یک مقدار مشخص (مثلاً دو برابر شعاع یک قطره) به هم نزدیک باشند به هم متصل می‌شوند و تشکیل یک قطره را می‌دهند.

اصلی حرکت برای قطره تعریف می‌شود و مرکز قطره باران به اندازه شعاع قطره در این جهت حرکت می‌کند. به این ترتیب موقعیت قطره باران کمی بهبود پیدا می‌کند و به نقطه کمترین نزدیک‌تر می‌شود. جهت کاهش هزینه محاسبات، تازمانی که مقدار تابع هدف با حرکت قطره در جهت قبلی کاهش پیدا می‌کند، قطره در این جهت حرکت داده می‌شود. برای این کار، از مرکز قطره به اندازه شعاع قطره در جهت قبلی حرکت می‌کنیم، مقدار تابع هدف را در این نقطه محاسبه می‌کنیم و در صورتی که مقدار تابع هدف در جهت قبلی کمتر بود، موقعیت قطره باران را به نقطه جدید تغییر می‌دهیم. همین عملیات برای تمام قطرات انجام می‌شود. به این ترتیب در هر تکرار موقعیت هر قطره ممکن است تغییرات زیادی داشته باشد و با سرعت زیاد به سمت نقاط کمترین حرکت کند. چگونگی انتخاب بهترین جهت برای حرکت هر قطره باران توسط تابع نشان داده شده در شکل ۱ نشان داده می‌شود: به این ترتیب هر قطره باران یک جهت به سمت نقاط پائین‌تر پیدا می‌کند و سپس قطره باران به اندازه شعاع خود در جهت

```
for k=1:i
    pop_new=pop;
    pop_new.Position(k)=pop_new.Position(k)+Ri;
    pop_new.Cost=cost_function(pop_new.Position);
    pop.Direction(k)=(pop.Cost-pop_new.Cost)/(pop.Position(k)-
    pop_new.Position(k));
end
Return pop.Direction
```

شکل ۱ الگوریتم و تابع استفاده شده جهت هدایت یک نقطه به سمت نقطه کمترین

```
while (popm.Cost < pop.Cost)

    pop=popm;
    popm.Position=ChangePosition(pop.Position, pop.Radd, pop.Direction, nVar,
    VarMin, VarMax);
    popm.Cost=cost_function(popm.Position);
end
```

شکل ۲ الگوریتم و تابع استفاده شده برای حرکت دادن یک نقطه در یک جهت مشخص مادامیکه مقدار تابع هدف در حال کاهش است

الگوریتم وجود داشت و گاهی باعث عدم یافتن پاسخ با هزینه معقول می‌گشت این است که ممکن است قطر قطرات باران خیلی سریع و قبل از اینکه به منطقه اکسترمم مورد نظر برسیم بسیار کوچک شود و تعداد NFE^۱ به شدت افزایش یابد. همچنین در بسیاری از موارد قطره باران باید مسیر بسیار طولانی را به صورت لاکپشتی تا منطقه مورد نظر طی کند. بنابراین برای حل این مشکل بر آن شدیم که قطره باران انتخاب شده به صورت رندم، ابتدا یک جستوی کلی انجام دهد و پس از آن به روش ROA به دنبال مقدار دقیق جواب بگردیم. به گفته دیگر، الگوریتم در هر تکرار برای هر قطره باران به دو روش جستجو را انجام خواهد داد:

۱- جستجوی کلی

۲- جستجوی موضعی

جستجوی محلی در واقع همان الگوریتم باران می‌باشد ولی جستجو کلی به صورت زیر انجام می‌شود:

هر قطره باران در ابتدا و قبل از اینکه تحت الگوریتم باران حرکت کند.

همچنین در هر تکرار تعدادی از قطرات موجود که دارای مقدار تابع هدف بیشتری نسبت به بقیه قطرات هستند، حذف می‌شوند و به جای آن‌ها قطرات جدید جایگزین می‌شوند. تعداد قطرات حذف شده و یا تعداد قطرات جدید اضافه شده تاثیر زیادی بر سرعت رسیدن به جواب نهایی دارد. به این ترتیب این مکانیزم باعث می‌شود همیشه بارندگی ادامه داشته باشد و نقاط جدید کشف شوند. براساس آنچه در این قسمت گفته شد می‌توان الگوریتم مربوط به روش بهینه‌سازی باران را در شکل ۳ مشاهده نمود.

الگوریتم بهبود یافته باران IROA

در الگوریتم بهینه‌سازی باران ROA، همان‌گونه که در قسمت قبل توضیح داده شد، در ابتدا مکان قطرات باران به صورت رندوم انتخاب می‌شود و سپس هر قطره باران طی پروسه‌ای که شرح داده شد به سمت نقاط مینم حرکت می‌کند و در نهایت با کوچک‌تر شدن قطره باران در هر تکرار دقت جواب افزایش می‌یابد. نکته منفی که در این

objective function $f(X)$, $X=(x_1, x_2, \dots, x_n)$

Input initial tuning parameters such as population number (nPop), maximum iteration (MaxIt), number of variables (nVar), the domain of variables ([VarMin, VarMax]), initial droplet's radius (InitR) and number of jointed droplets (size), rain speed (Speed) and Soil adsorption Constant (α).

Initialize droplets position, radius and size.

Evaluate each droplet with the objective function to obtain the cost of each droplet and sort population based on cost.

Main loop:

While (iteration number < MaxIt)

For (each droplet)

Change each variable x_i to x_i+R_i and x_i-R_i and evaluate the new position by the objective function.

If the new cost is smaller than the previous cost, accept a new position for x_i .

while (cost reduces)

move the droplet at the same direction with the same velocity,

reduce size of droplet depending on the soil adsorption properties

joint near droplets to each other, change size of new droplets

end while

end for

omit weak droplets depending on soil adsorption

generate new droplets depending on rain speed

end while

Sort populations based on cost.

Show results and visualizations.

شکل ۳ شبه کدهای مربوط به الگوریتم بهینه‌سازی باران

از قطرات کوچکتر محاسبه می‌شود و قطره‌ای که دارای کوچک‌ترین مقدار تابع هدف باشد، با قطره اصلی جایگزین می‌گردد. سپس این قطره تحت الگوریتم باران به حرکت در آمده و به یک نقطه بهتر می‌رسد. همین پروسه برای بقیه قطرات باران اتفاق می‌افتد تا به آخرین قطره برسیم. در تکرار بعدی دوباره همین سناریو انجام خواهد شد. یعنی در ابتدا یک جستجوی کلی و سپس یک جستجوی محلی انجام خواهد شد. شکل ۵ الگوریتم مربوط به IROA را بهتر نشان می‌دهد. بنابراین در هر تکرار با دو شعاع روبرو هستیم: شعاع جستجوی کلی (R_1) و شعاع قطره باران (R_2) که هر دوی آنها در هر تکرار می‌توانند کاهش یابند و یا آنکه ثابت بمانند. پیشنهاد می‌شود مقدار R_1 در اولین تکرار برابر با نصف دامنه جستجو انتخاب شود:

$$R_1 = \frac{\text{var}_{\max} - \text{var}_{\min}}{2} \quad (5)$$

هرگاه الگوریتم در حین انجام جستجوی کلی برای یک قطره باران، در یک تکرار موفق به بهبود مکان قطره باران شود، می‌توان مقدار R_1 را مقداری کاهش داد تا در تکرار بعدی حتی شعاع جستجوی کلی تنگ‌تر شود و این امر باعث بهبود نتایج نهایی گردد.

به تعداد مشخصی قطره کوچک‌تر تبدیل شده و در فضای جستجو پراکنده می‌شود؛ درست مثل اینکه یک بمب خوشه‌ای در یک نقطه منفجر شود (شکل ۴).



شکل ۴ چگونگی تبدیل یک بمب بزرگ‌تر به بمب‌های کوچک‌تر در بمب‌های خوشه‌ای

در این حالت تعدادی بمب کوچک‌تر به صورت تصادفی در اطراف بمب اصلی پراکنده می‌شوند. اینکه هر قطره باران به چند قطره کوچک‌تر تقسیم شود و تا چه فاصله‌ای از قطره اصلی پراکنده شود، جزو پارامترهای ورودی شبکه خواهد بود. بدین ترتیب، در مرحله اول هر قطره باران به تعدادی قطره کوچک‌تر که در اطراف آن پراکنده شده‌اند تبدیل می‌شود و مقدار تابع هدف برای هر یک

objective function $f(X)$, $X=(x_1, x_2, \dots, x_n)$

Input initial tuning parameters such as population number (nPop), maximum iteration (MaxIt), number of variables (nVar), the domain of variables ([VarMin, VarMax]), Initial radius of overall search (R_1), initial droplet's radius (R_2) and number of jointed droplets (size), rain speed (Speed) and Soil adsorption Constant (α).

Initialize droplets position, radius and size.

Evaluate each droplet with the objective function to obtain the cost of each droplet and sort population based on cost.

Main loop:

While (iteration number < MaxIt)

For (each droplet)

Find randomly $nChaser$ droplets around this droplet.

Evaluate new droplets with the objective function.

Find the droplet with minimum cost.

Replace this droplet with the main droplet and reduce R_1 to $0.8R_1$

End For

For (each droplet)

Change each variable x_i to x_i+R_i and x_i-R_i , and evaluate the new position by the objective function.

If the new cost is smaller than the previous cost, accept a new position for x_i .

while (cost reduces)

move the droplet at the same direction with the same velocity,

reduce size of droplet depending on the soil adsorption properties

joint near droplets to each other, change size of new droplets

end while

end for

omit weak droplets depending on soil adsorption

generate new droplets depending on rain speed

end while

Sort populations based on cost.

Show results and visualizations.

شکل ۵ شبه کدهای مربوط به الگوریتم بهبودیافته بهینه‌سازی باران

شبیه‌سازی مربوط به تزریق دوغاب سیمان در یک سیستم متشکل از ماتریکس و شکاف
بررسی عملکرد IROA در حل تابع Eggcreate

جهت بررسی نحوه عملکرد IROA در پیدا کردن جواب‌های مسائل بهینه‌سازی، تابع Eggcreate به‌عنوان یک تابع معیار مهم انتخاب گردید. این تابع به‌صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$f(x) = \sum_{i=1}^D x_i^2 + 25 \sin^2(x_i) \quad (7)$$

$$x \in [-5, 5]^D$$

شکل ۶ تابع eggcrate را در سه‌بعد و در دامنه تعریف شده بالا نشان می‌دهد: این تابع دارای یک کمترین مطلق با مقدار صفر در $x_1=0, x_2=0$ می‌باشد. همچنین علاوه‌بر این نقطه ۸ کمترین نسبی دیگر مطابق **جدول ۱** برای این تابع قابل تشخیص است: الگوریتم IROA با پارامترهای زیر برای حل این مسأله اجرا شد:

تعداد جمعیت اولیه (nPop): ۱۰۰

بعد متغیرها (D): ۳

مقدار کمترین فضای جستجو^۱ (VarMin): ۵-

مقدار ماکسیمم فضای جستجو^۳ (VarMax): ۵

$$R_1 = \alpha R_1 \quad (6)$$

در این تحقیق مقدار α برابر با ۰/۸ در نظر گرفته شده است.

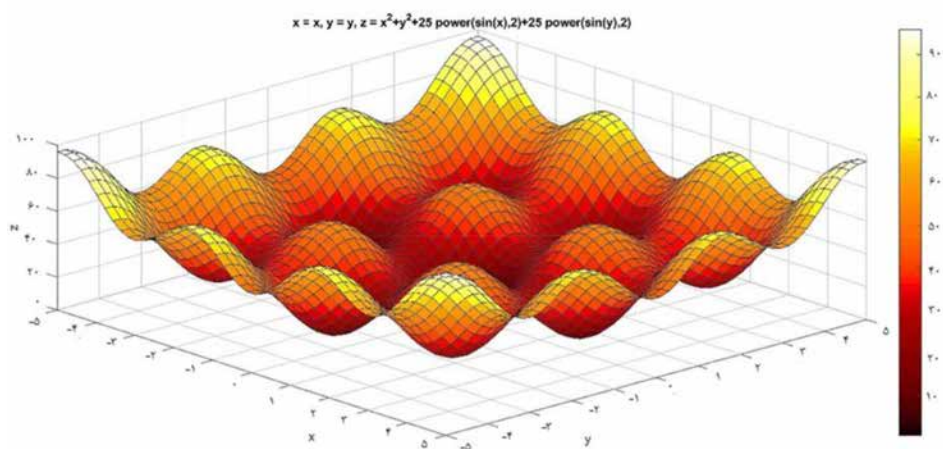
اعتبارسنجی و مقایسه

پیاده‌سازی الگوریتم بهینه یافته باران با توجه به مطالب ارائه شده در سکشن قبل کار سختی نیست. کدهای مربوط به IROA توسط نرم‌افزار متلب پیاده‌سازی شد تا بتوان نتایج به‌دست آمده از این الگوریتم برای حل توابع بنچ^۱ مارک مختلف با دیگر الگوریتم‌های مطرح در این زمینه از جمله الگوریتم ژنتیک، الگوریتم PSO، الگوریتم خفاش BA و نیز الگوریتم باران مقایسه گردد و توانایی حل مسأله و سرعت و قدرت این الگوریتم مشخص شود. بنابراین در این قسمت کارایی این الگوریتم از سه نقطه نظر مورد بررسی قرار خواهد گرفت:

۱- بررسی عملکرد IROA با استفاده از یک تابع معیار مشخص با جزئیات کامل و مقایسه عملکرد آن با الگوریتم باران

۲- بررسی عملکرد الگوریتم IROA در حل ۲۶ تابع معیار مهم و معروف و مقایسه نتایج به‌دست آمده با الگوریتم‌های دیگر

۳- بررسی عملکرد IROA در حل یک مسأله



شکل ۶ نمای سه‌بعدی تابع Eggcrate

1. Benchmark Function
2. Minimum of Search Space
3. Maximum of Search Space

این که جستجوی کلی در فضای جستجو انجام شد، الگوریتم باران وارد عمل می‌شود. پس از اعمال الگوریتم باران روی نقاط در مرحله قبل و انجام جستجوی محلی موقعیت جمعیت اولیه در پایان تکرار اول به صورت **شکل ۹** درخواهد آمد. بعد از ۱۰ تکرار الگوریتم موفق به پیدا کردن جواب مسأله شده است و مقدار خطای جواب به کمتر از $1e^{-6}$ رسیده است که این جواب با مقدار ارزیابی‌های انجام شده برای تابع هدف (NFE) برابر با ۲۴۰۲۸ به دست آمده است. وقتی همین مسأله با شرایط مشابه توسط الگوریتم باران حل شد، این الگوریتم موفق شد پس از ۴۹ تکرار و با مقدار NFE برابر با ۳۴۷۵۰ جواب مسأله را پیدا کند. این موضوع نشان می‌دهد که الگوریتم بهبود یافته باران از نظر تعداد تکرار حدود ۸۰٪ و از نظر NFE حدود ۳۰٪ نسبت به الگوریتم باران در حل این مسأله سریع‌تر عمل می‌کند. **شکل ۱۰** چگونگی کاهش تابع هزینه به‌ازای تعداد ارزیابی‌های تابع هزینه (NFE) را نشان می‌دهد. هریک از خطوط عمودی خط چین نشان‌دهنده یک تکرار می‌باشد.

جدول ۱ مقادیر و موقعیت کم‌ترین‌های نسبی در تابع Eggcrete

x^*	$f(x^*)$
[۰ و ۳]	۹/۵
[۰ و -۳]	۹/۵
[۳ و ۰]	۹/۵
[۰ و -۳]	۹/۵
[۳ و ۳]	۹/۵
[-۳ و ۳]	۹/۵
[۳ و -۳]	۹/۵
[-۳ و -۳]	۹/۵

تعداد بیشترین تکرار (MaxIt): ۵۰۰

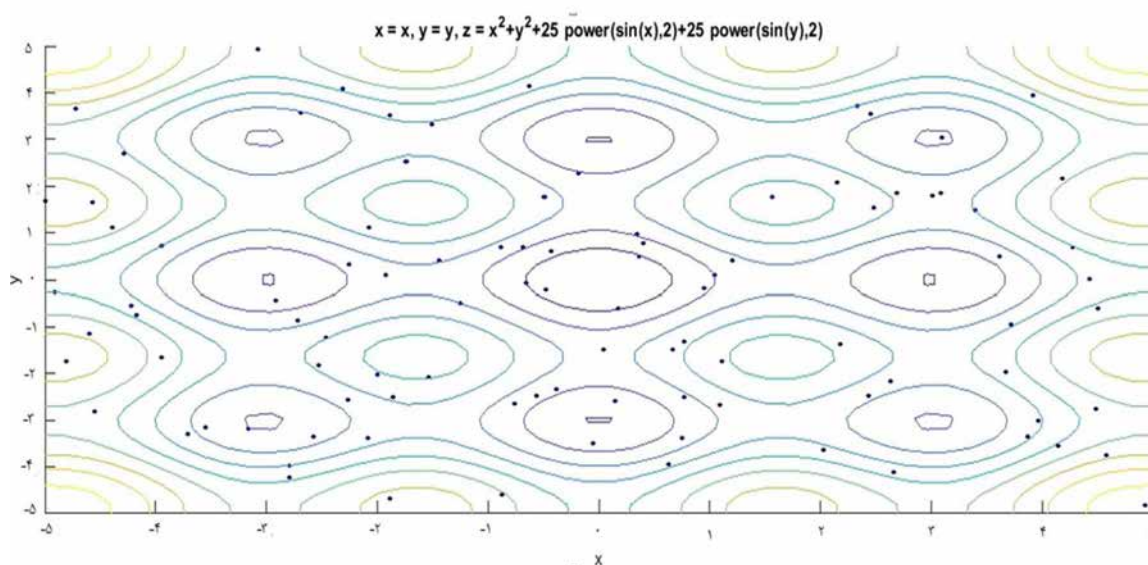
شعاع اولیه برای جستجوی کلی (R_1): ۵

شعاع اولیه قطرات باران (R_2): ۰/۱

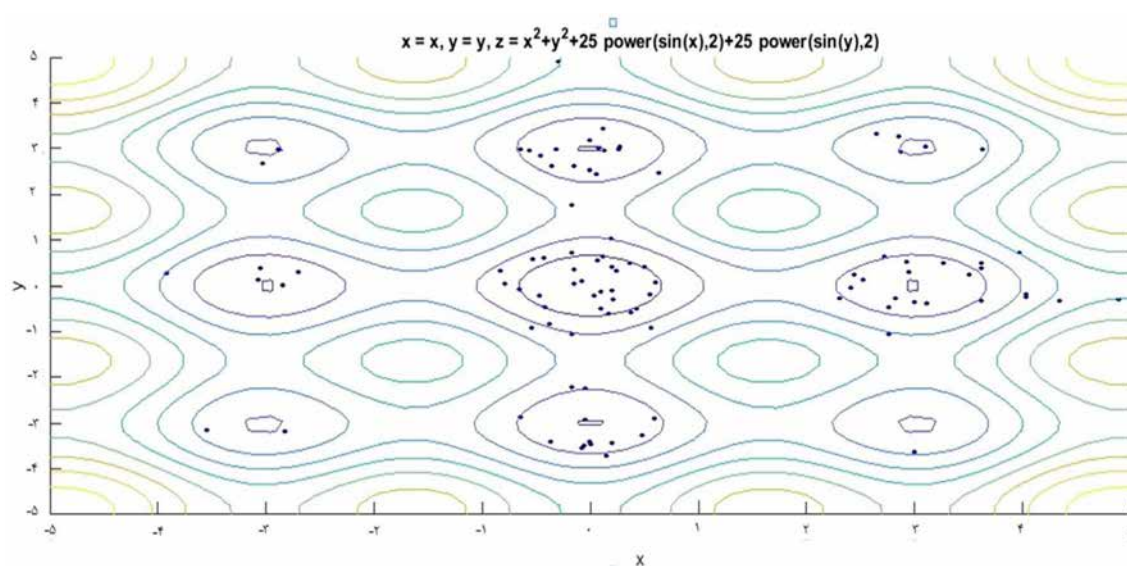
تعداد قطرات ایجاد شده به‌ازای هر قطره در

جستجوی کلی (nCluster): ۲۰

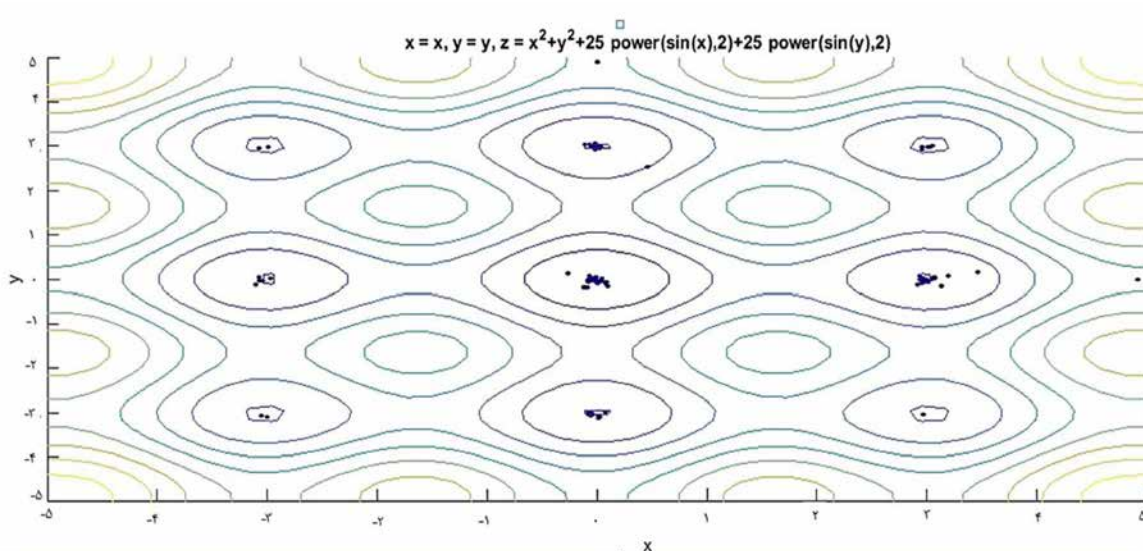
جمعیت اولیه ایجاد شده مطابق **شکل ۷** روی فضای جستجوی پراکنده شده‌اند. پس از تنها یک بار انجام جستجوی کلی موقعیت اکثر نقاط بهبود یافته است و اکثر نقاط مطابق **شکل ۸** به سمت نقاط کمترین حرکت کرده‌اند. در هر تکرار بعد از



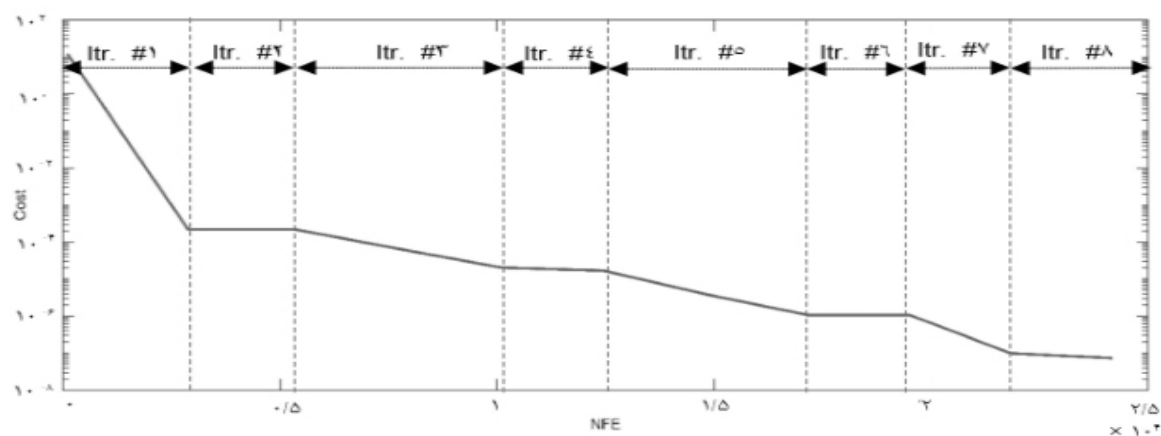
شکل ۷ موقعیت نقاط تصادفی اولیه انتخاب شده در فضای جستجو



شکل ۸ موقعیت نقاط تصادفی اولیه پس از تنها یک بار انجام جستجوی کلی (تا اینجا تنها نیمی از تکرار اول انجام شده است)



شکل ۹ موقعیت نقاط تصادفی اولیه پس از تنها یک تکرار (تا اینجا تنها در یک تکرار جستجوی کلی و جستجوی موضعی انجام شده است)



شکل ۱۰ چگونگی کاهش تابع هزینه به ازای تعداد ارزیابی‌های تابع هزینه (NFE)

شد. پارامترهای تنظیمی برای الگوریتم بهبود یافته باران و نیز بقیه الگوریتم‌های استفاده شده مطابق با **جدول ۳** است. نتایج به‌دست آمده جهت حل توابع معیار توسط الگوریتم‌های یاد شده، در **جدول ۳** آورده شده است. همان‌گونه که قابل مشاهده است، نمره و رتبه هر الگوریتم در دو ستون آخر جدول زیر آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که IROA, ROA, BA, PSO, GA به‌ترتیب بهترین عملکرد را در حل توابع معیار از خود نشان داده‌اند.

بررسی عملکرد IROA در حل یک مسأله شبیه‌سازی مربوط به تزریق دوغاب سیمان بیان مسأله

امروزه به‌خاطر گسترش روز افزون نیاز به ساخت سازه‌های زیرزمینی، مشکلات و چالش‌های جدیدی در این زمینه ظهور و بروز یافته است که یکی از آن‌ها موضوع هجوم آب^۱ به‌داخل تونل‌ها می‌باشد [۲۶]. مطالعات نشان می‌دهد مشکلات مهم و گوناگونی در اثر هجوم آب به‌داخل تونل‌ها می‌تواند ایجاد شود و به‌خاطر پیچیدگی و ناشناخته بودن این پدیده ممکن است حوادث دردناک و زیان‌های اقتصادی شدیدی به‌وجود آید. از طرف دیگر، ورودی آب به تونل‌ها می‌تواند باعث کاهش منابع آب زیرزمینی و کاهش سطح آب‌های زیرزمینی در منطقه مورد نظر و نهایتاً کاهش ذخیره آب در یک منطقه شود [۲۷]. علاوه‌بر این در حالت‌های خیلی شدید مشکلات زمین‌شناسی مثل ریزش دیواره‌های تونل و ترک‌های سطحی^۲ در روی زمین ممکن است مشاهده شود. یکی از جدیدترین روش‌هایی که امروزه برای جلوگیری از ورود آب به معدن استفاده می‌شود، عملیات تزریق^۳ می‌باشد. در این راستا تلاش‌های قابل توجهی جهت بهبود شرایط و روش اجرا، مواد مورد استفاده و دستگاه‌های مورد نیاز انجام شده است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود مقدار بهترین جواب از ۱۲/۱۹۹۲ در ابتدای تکرار اول به 4×10^{-4} در انتهای تکرار اول رسیده است و در نهایت پس از ۸ تکرار بهترین جواب به‌دست آمده به 8×10^{-7} رسیده است. مقدار NFE در انتهای کار این الگوریتم برابر با ۲۴۰۲۸ بوده است. نکته مهم دیگر اینکه در هر تکرار تعداد NFE ممکن است با تکرارهای بعدی متفاوت باشد که همین امر نشان می‌دهد این الگوریتم به‌صورت هوشمند عمل می‌کند.

حل ۲۶ تابع معیار توسط الگوریتم بهینه یافته باران

در این قسمت ۲۶ تابع معیار مطابق با **جدول ۲** جهت بررسی کارایی و عملکرد الگوریتم بهینه‌سازی بهبود یافته باران IROA انتخاب شد و کارایی این الگوریتم نسبت به چند الگوریتم مهم دیگر مثل الگوریتم ژنتیک (GA)، الگوریتم ازدحام ذرات (PSO)، الگوریتم خفاش (BA) و الگوریتم باران مقایسه شد. این توابع معیار قبلاً توسط الگوریتم‌های ذکر شده توسط برخی از محققین حل شده‌اند و نتایج آن منتشر شده است [۱۴، ۱۶، ۲۵].

حل ۲۶ تابع معیار توسط الگوریتم بهینه یافته باران

در این قسمت ۲۶ تابع معیار مطابق با **جدول ۲** جهت بررسی کارایی و عملکرد الگوریتم بهینه‌سازی بهبود یافته باران IROA انتخاب شد و کارایی این الگوریتم نسبت به چند الگوریتم مهم دیگر مثل الگوریتم ژنتیک (GA)، الگوریتم ازدحام ذرات (PSO)، الگوریتم خفاش (BA) و الگوریتم باران مقایسه شد. این توابع معیار قبلاً توسط الگوریتم‌های ذکر شده توسط برخی از محققین حل شده‌اند و نتایج آن منتشر شده است [۱۴، ۱۶، ۲۵]. جهت حل این توابع با استفاده از الگوریتم‌های ذکر شده، تعداد تابع ارزیابی بالاتر از 5×10^5 مجاز نیست. همچنین در حل این توابع هر عدد کمتر از 10^{-12} برابر با صفر فرض می‌شود. همان‌گونه که قبلاً ذکر شد، پیاده‌سازی کدها توسط نرم‌افزار متلب و با استفاده از یک لب تاپ 8GHz انجام شد. تعداد جمعیت اولیه N_{pop} برای تمام الگوریتم‌ها برابر با ۵۰ در نظر گرفته

1. Water Inrush
2. Fissure
3. Grouting

جدول ۲ توابع معیار استفاده شده در این تحقیق و مقدار کمترین مطلق هریک از آنها [۲۵].

No	Name	Range	D	Formulation	Min
۱	Rastrigin	$[-۱۲/۵, ۱۲/۵]$	n	$f_1(x) = 10n + \sum_{i=1}^n [x_i^2 - 10\cos(2\pi x_i)]$.
۲	De Jong (Sphere)	$[-۱۲/۵, ۱۲/۵]$	n	$f_2(x) = \sum_{i=1}^n x_i^2$.
۳	Griewank	$[-۶۰۰, ۶۰۰]$	n	$f_3(x) = \frac{1}{4000} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \prod_{i=1}^n \cos(\frac{x_i}{\sqrt{i}}) + 1$.
۴	Beale	$[-۵/۴, ۵/۴]$	۲	$f_4(x) = (1.5 - x_1 + x_1 x_2)^2 + (2.25 - x_1 + x_1 x_2^2)^2 + \dots$ $\dots (2.625 - x_1 + x_1 x_2^3)^2$.
۵	Easom	$[-۱۰۰, ۱۰۰]$	۲	$f_5(x) = -\cos(x_1)\cos(x_2)\exp(-(x_1 - \pi)^2 - (x_2 - \pi)^2)$	-۱
۶	Matyas	$[-۱۰, ۱۰]$	۲	$f_6(x) = 0.26(x_1^2 + x_2^2) - 0.48x_1x_2$.
۷	Bohachevsky1	$[-۱۰۰, ۱۰۰]$	۲	$f_7(x) = x_1^2 + 2x_2^2 - 0.3\cos(3\pi x_1) - 0.4\cos(4\pi x_2) + 0.7$.
۸	Booth	$[-۱۰, ۱۰]$	۲	$f_8(x) = (x_1 + 2x_2 - 7)^2 + (2x_1 + x_2 - 5)^2$.
۹	Michalewicz2	$[\pi, 0]$	۲	$f_9(x) = -\sum_{i=1}^D \sin(x_i)(\sin(ix_i^2 / \pi))^{20}$	-۸۰.۱۳/۱
۱۰	Schaffer	$[-۱۰۰, ۱۰۰]$	۲	$f_{10}(x) = 0.5 + \frac{\sin^2(\sqrt{x_1^2 + x_2^2}) - 0.5}{(1 + 0.001(x_1^2 + x_2^2))^2}$.
۱۱	Six Hump Camel Back	$[-۵, ۵]$	۲	$f_{10}(x) = 4x_1^2 - 2.1x_1^4 + \frac{1}{3}x_1^6 + x_1x_2 - 4x_2^2 + 4x_2^4$	-۰.۳۱۶۳/۱
۱۲	Boachevsky2	$[-۱۰۰, ۱۰۰]$	۲	$f_{12}(x) = x_1^2 + 2x_2^2 - 0.3\cos(3\pi x_1)(4\pi x_2) + 0.3$.
۱۳	Boachevsky3	$[-۱۰۰, ۱۰۰]$	۲	$f_{13}(x) = x_1^2 + 2x_2^2 - 0.3\cos(3\pi x_1 + 4\pi x_2) + 0.3$.
۱۴	Shubert	$[-۱۰, ۱۰]$	۲	$f_{14}(x) = (\sum_{i=1}^5 i \cos((i+1)x_1 + i))(\sum_{i=1}^5 i \cos((i+1)x_2 + i))$	-۷۳/۱۸۶
۱۵	Colville	$[-۱۰, ۱۰]$	۴	$f_{15}(x) = 100(x_1^2 - x_2)^2 + (x_1 - 1)^2 + (x_3 - 1)^2 + 90(x_3^2 - x_4)^2 + \dots$ $\dots 10.1(x_2 - 1)^2 + (x_4 - 1)^2 + 19.8(x_2 - 1)(x_4 - 1)$.
۱۶	Michalewicz5	$[\pi, 0]$	۵	$f_{16}(x) = -\sum_{i=1}^D \sin(x_i)(\sin(ix_i^2 / \pi))^{20}$	-۶۸۷۷/۴
۱۷	Zakharov	$[-۵, ۱۰]$	۱۰	$f_{17}(x) = \sum_{i=1}^D x_i^2 + (\sum_{i=1}^D 0.5ix_i^2)^2 + (\sum_{i=1}^D 0.5ix_i^2)^4$.
۱۸	Michalewicz10	$[\pi, 0]$	۱۰	$f_{18}(x) = -\sum_{i=1}^D \sin(x_i)(\sin(ix_i^2 / \pi))^{20}$	-۶۶۰.۲/۹
۱۹	Step	$[-۱۲/۵, ۱۲/۵]$	۳۰	$f_{19}(x) = \sum_{i=1}^D (x_i + 0.5)^2$.
۲۰	SumSquares	$[-۱۰, ۱۰]$	۳۰	$f_{20}(x) = \sum_{i=1}^D ix_i^2$.

ادامه جدول ۲

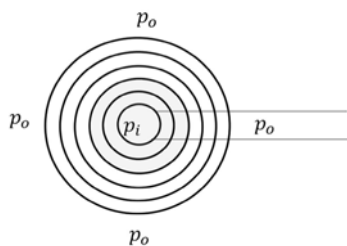
۲۱	Quartic	[۱,۲۸,۱,۲۸-]	۳۰	$f_{21}(x) = \sum_{i=1}^D ix_i^4 + \text{Rand}$.
۲۲	Schwefel 2.22	[۱۰,۱۰-]	۳۰	$f_{22}(x) = \sum_{i=1}^D x_i + \prod_{i=1}^D x_i $.
۲۳	Schwefel 1.2	[۱۰۰,۱۰۰-]	۳۰	$f_{23}(x) = \sum_{i=1}^D (\sum_{j=1}^D x_j)^2$.
۲۴	Rosenbrock	[۳۰,۳۰-]	۳۰	$f_{24}(x) = \sum_{i=1}^D 100(x_{i+1} - x_i^2)^2 + (x_i - 1)^2$.
۲۵	Dixon-Price	[۱۰,۱۰-]	۳۰	$f_{25}(x) = (x_1 - 1)^2 + \sum_{i=2}^D i(2x_i^2 - x_i - 1)^2$.
۲۶	Ackley	[۳۲,۳۲-]	۳۰	$f_{26}(x) = -20\exp(-0.2\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^D x_i^2}) - \exp(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^D \cos(2\pi x_i)) + 20 + e$.

جدول ۳ مقایسه عملکرد الگوریتم‌های گوناگون روی توابع معیار مختلف

f	D	Min		GA	PSO	BA	ROA	IROA
$f_1(x)$	۳۰	.	Mean	۵۲/۹۲۲۵۹ (۳)	۴۳/۹۷۷۱۳۶۹ (۲)	. (۱)	. (۱)	. (۱)
			SD	۴/۵۶۴۸۶	۱۱/۱۱۷۲۸۶۷۶	.	.	.
$f_2(x)$	۳۰	.	Mean	(۲)۳+۱E/۱۱	. (۱)	. (۱)	. (۱)	. (۱)
			SD	۷۴/۲۱۴۴۷
$f_3(x)$	۳۰	.	Mean	۱۰/۶۳۳۴۶ (۳)	۰/۰۱۷۳۹ (۲)	. (۱)	. (۱)	. (۱)
			SD	۱/۱۶۱۴۶	۰/۰۲۰۸۱	.	.	.
$f_4(x)$	۲	.	Mean	. (۱)	. (۱)	۱/۸۸ E-۰۵ (۲)	. (۱)	. (۱)
			SD	.	.	۹۴/۱ E-۰۵	.	.
$f_5(x)$	۲	-۱	Mean	-۱ (۱)	-۱ (۱)	-۰/۹۹۹۹۴ (۲)	-۱ (۱)	-۱ (۱)
			SD	.	.	۴/۵۰ E- ۰۵	.	.
$f_6(x)$	۲	.	Mean	. (۱)	. (۱)	(۱) .	. (۱)	. (۱)
			SD
$f_7(x)$	۲	.	Mean	. (۱)	. (۱)	. (۱)	. (۱)	. (۱)
			SD
$f_8(x)$	۲	.	Mean	. (۱)	. (۱)	۰/۰۰۰۵۳ (۲)	. (۱)	. (۱)
			SD	.	.	۰/۰۰۰۷۴	.	.
$f_9(x)$	۲	-۱/۸۰۱۳	Mean	-۱/۸۰۱۳ (۱)	-۱/۵۷۲۸۷ (۲)	-۱/۸۰۱۳ (۱)	-۱/۸۰۱۳ (۱)	-۱/۸۰۱۳
			SD	.	۰/۱۱۹۸۶	.	.	.

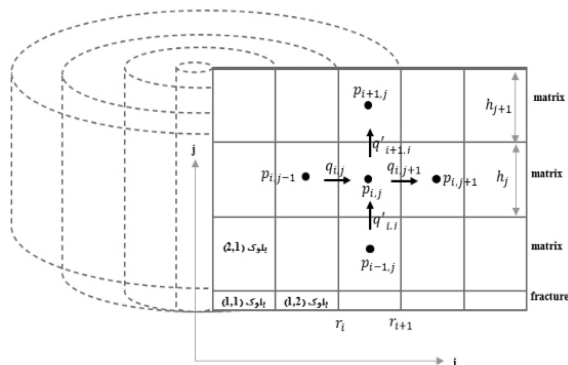
ادامه جدول ۳

f ₁₀ (x)	۲	.	Mean	•/••۴۲۴ (۲)	• (۱)	• (۱)	• (۱)	• (۱)
			SD	•/•••۴۷۶	•	•	•	•
f ₁₁ (x)	۲	-۱/•۳۱۶	Mean	-۱/•۳۱۶	-۱/•۳۱۶	-۱/•۳۱۶	-۱/•۳۱۶	-۱/•۳۱۶
			SD	•	•	•	•	•
f ₁₂ (x)	۲	.	Mean	•/•۶۸۲۹ (۲)	• (۱)	• (۱)	• (۱)	• (۱)
			SD	•/•۷۸۲۲	•	•	•	•
f ₁₃ (x)	۲	.	Mean	• (۱)	• (۱)	• (۱)	• (۱)	• (۱)
			SD	•	•	•	•	•
f ₁₄ (x)	۲	-۱۸۶/۷۳	Mean	-۱۸۶/۷۳ (۱)	-۱۸۶/۷۳ (۱)	-۱۸۶/۷۳ (۱)	-۱۸۶/۷۳ (۱)	-۱۸۶/۷۳ (۱)
			SD	•	•	•	•	•
f ₁₅ (x)	۴	.	Mean	•/•۱۴۹۴ (۴)	• (۱)	۱/۱۱۷۶ (۵)	•/•••۵۳ (۲)	•/•••۵۳ (۲)
			SD	•/••۷۳۶	•	•/۴۶۶۲۳	•/•••۳۲	•/•••۳۲
f ₁₆ (x)	۵	-۴/۶۸۷۷	Mean	-۴/۶۴۴۸۳ (۲)	-۲/۴۹۰۸۷ (۳)	-۴/۶۸۷۷ (۱)	-۴/۶۸۷۷ (۱)	-۴/۶۸۷۷ (۱)
			SD	•/••۹۷۸۵	•/•۲۵۶۹۵	•	•	•
f ₁₇ (x)	۱۰	.	Mean	•/•۱۳۳۶ (۲)	• (۱)	• (۱)	• (۱)	• (۱)
			SD	•/••۴۵۳	•	•	•	•
f ₁₈ (x)	۱۰	-۹/۶۶۰۲	Mean	-۹/۶۶۰۲ (۳)	-۴/••۷۱۸ (۴)	-۹/۶۶۰۲ (۱)	-۹/۶۶۰۲ (۱)	-۹/۶۶۰۲ (۱)
			SD	•/۱۴۱۱۲	•/•۵۰۲۶۳	•	•	•
f ₁₉ (x)	۳۰	.	Mean	۱/۱۷ E+۰۳ (۳)	• (۱)	۵/۱۲۳۷ (۲)	• (۱)	• (۱)
			SD	۷۶/۵۶۱۴۵	•	•/•۳۹۲۰۹	•	•
f ₂₀ (x)	۳۰	.	Mean	۴۸/۱ E+۰۲ (۲)	• (۱)	• (۱)	• (۱)	• (۱)
			SD	۱۲/۴۰۹۲۹	•	•	•	•
f ₂₁ (x)	۳۰	.	Mean	•/۱۸۰۷ (۴)	•/••۱۱۶ (۳)	۱/۷۲ E-۰۶ (۲)	• (۱)	• (۱)
			SD	•/•۲۷۱۲	•/•••۲۸	۱/۵۸ E-۰۶	•	•
f ₂₂ (x)	۳۰	.	Mean	۱۱/•۲۱۴ (۳)	• (۱)	• (۱)	• (۱)	• (۱)
			SD	۱/۳۸۶۸۶	•	•	•	•
f ₂₃ (x)	۳۰	.	Mean	۷/۴۰ E+۰۳ (۲)	• (۱)	• (۱)	• (۱)	• (۱)
			SD	۱/۱۴ E+۰۳	•	•	•	•
f ₂₄ (x)	۳۰	.	Mean	۱/۹۶ E+۰۵ (۵)	۱۵/•۸۸۶۱۷ (۳)	۲۸/۸۳۴ (۴)	۹/۴۵۳۶ (۲)	۵/۲۳۲۱ (۱)
			SD	۳/۸۵ E+۰۴	۲۴/۱۷۰۱۹۶	•/۱۰۵۹۷	۳/۴۳۸۱	۲/۵۶۴
f ₂₅ (x)	۳۰	.	Mean	۲۲/۱ E+۰۳ (۳)	•/۶۶۶۶۷ (۲)	•/۶۶۶۶۷ (۲)	• (۱)	• (۱)
			SD	•۲+E ۲/۶۶	E-۰۸	۱/۱۶ E-۰۹	•	•
f ₂₆ (x)	۳۰	.	Mean	۱۴/۶۷۱۷۸ (۳)	•/۱۶۴۶۲ (۲)	• (۱)	• (۱)	• (۱)
			SD	•/۱۷۸۱۴	•/۴۹۳۸۷	•	•	•
Score				۴۸	۳۶	۳۵	۲۸	۲۷
Rank Final				۵	۴	۳	۲	۱



شکل ۱۱ شکل یک شکاف وقتی یک گمانه در جهت عمود بر آن حفر شود و حرکت شعاعی سیال تزریقی به داخل شکاف

هر یک از دواير یک بلوک را نشان می‌دهد که در طول شبیه‌سازی باید مشخصات آن را به‌صورت دقیق تعیین کرد. اگر نمای عمودی برش نشان داده شده در شکل ۱۲ را نگاه کنیم، بلوک‌های مورد استفاده در شبیه‌سازی بهتر مشخص می‌شوند:



شکل ۱۲ بلوک بندی مورد استفاده در شبیه‌سازی یک شکاف و ماتریس اطراف آن که هریک از بلوک‌ها به‌صورت پوسته‌های استوانه‌ای تو در تو خواهند بود

همان‌گونه که در مقطع عمودی شکل ۱۲ دیده می‌شود، منطقه شبیه‌سازی به تعدادی بلوک تقسیم شده است که بلوک‌ها در i ردیف و j ستون جای داده شده‌اند. هر بلوک به شکل پوسته‌ای از استوانه است و سیال می‌تواند به‌صورت افقی و عمودی بین بلوک‌ها جابه‌جا شود. حرکت افقی سیال تحت مدل شعاعی و حرکت عمودی سیال تحت مدل خطی انجام می‌شود. به مرکز هر بلوک یک فشار تخصیص داده شده است که برای بلوک سطر i و ستون j با $p_{i,j}$ نشان داده می‌شود.

یکی از نکاتی که می‌تواند دارای اهمیت ویژه‌ای باشد، این موضوع است که سیال تزریق شده به داخل شکاف‌ها، جهت جلوگیری از ورود آب به داخل تونل، قادر است تا چه فاصله‌ای حرکت کند. البته این مسأله وابستگی زیادی به دبی سیال تزریقی و نیز نوع سیال تزریقی به داخل شکاف دارد. در ادامه با استفاده از الگوریتم IROA به حل این مسأله پیچیده پرداخته خواهد شد.

اصول شبیه‌سازی حرکت سیال در محیط متخلخل و شکاف

شبیه‌سازی حرکت سیال در یک محیط متخلخل و به‌صورت مشابه یک شکاف با ترکیب سه رابطه مهم یعنی رابطه بقای جرم، رابطه حرکت سیال در محیط متخلخل و نیز رابطه حالت قابل انجام می‌باشد. سیال مورد استفاده جهت تزریق در یک شکاف یک جریان تک فاز از یک سیال تراکم‌ناپذیر می‌باشد که ویسکوزیته این سیال نسبت به زمان متغیر می‌باشد.

شبیه‌سازی یک شکاف

برای شبیه‌سازی حرکت یک سیال تراکم‌ناپذیر در یک شکاف دو حالت مختلف را می‌توان در نظر گرفت:

۱- حالتی که دیواره‌های دو طرف شکاف دارای تراوایی صفر باشند و سیال نتواند وارد ماتریکس اطراف شکاف شود.

۲- حالتی که دیواره‌های دو طرف شکاف یک محیط متخلخل و دارای تراوایی مشخص باشد و سیال تزریق وارد دیواره‌ها شود.

شبیه‌سازی اول در واقع یک حالت خاص از شبیه‌سازی کلی‌تر دوم است و برای جامع‌تر بودن شبیه‌سازی، در ادامه این حالت بحث خواهد شد. شکل ۱۱ نمای یک شکاف را وقتی سیال از یک گمانه به داخل آن تزریق می‌شود از بالا نشان می‌دهد: سیال با حرکت به داخل شکاف به‌صورت شعاعی در شکاف حرکت می‌کند و به پیش می‌رود.

شرایط مرزی

شرایط مرزی تاثیر زیادی در حل مسأله فوق دارد. در این کار فرض بر این است که یک گمانه به صورت عمودی از یک شکاف عبور کرده است و تا حد مورد نیاز به سنگ اطراف شکاف نفوذ کرده است. بنابراین فشار سیال وردی به شکاف و ماتریکس برابر است با p_{in} که مقدار آن به فشار تزریق پمپ مورد استفاده بستگی دارد و البته حد بالایی آن به فشار شکست در سنگ دیواره معدن بستگی دارد. با توجه به اینکه شکاف را از یک طرف شبیه سازی نمودیم، دبی ورودی از سمت ماتریس به داخل شکاف از یک طرف صفر در نظر گرفته می شود (در شکل زیر دبی ورودی از پایین به داخل شکاف صفر در نظر گرفته شده است). فشار در دوطرف دیگر مدل برابر با فشار آب موجود در سازند می باشد. **شکل ۱۳** شرایط مرزی حل مسأله را بهتر نشان می دهد:

محاسبه فشار در هر بلوک

همان گونه که قبلا گفته شد، برای محاسبه فشار در هر بلوک با در نظر گرفته شرایط مرزی و با حل دستگاه روابط داده شده در قسمت قبل می توان فشار در هر بلوک را محاسبه نمود. برای حل دستگاه روابط در این کار سعی می کنیم از یک الگوریتم بهینه سازی فراابتکاری جدید به نام الگوریتم بهبود یافته بهینه سازی باران استفاده نماییم.

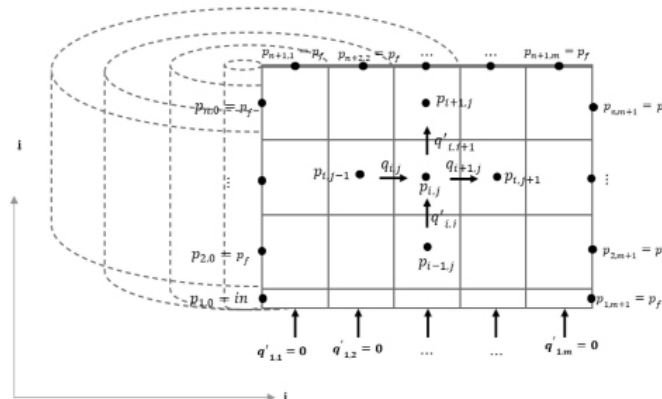
از طرف دیگر سیال ورودی به یک بلوک در جهت عمودی با $q_{i,j}$ و سیال خروجی از یک بلوک در جهت عمودی با $q'_{i+1,j}$ نشان داده می شود. جهت سادگی در شبیه سازی یک طرف شکاف را ناتراوا فرض می کنیم و تراوایی طرف دوم را دو برابر در نظر می گیریم. مشخصات هر بلوک از جمله ارتفاع بلوک، شعاع داخلی بلوک، شعاع خارجی بلوک، تراوایی عمودی بلوک، تراوایی شعاعی بلوک و ویسکوزیته سیال داخل هر بلوک از قبل مشخص است و هر یک توسط یک ماتریس دو بعدی i در j ذخیره می شود. نکته خیلی مهم در این شبیه سازی این است که ویسکوزیته سیال تزریقی تابعی از زمان است و با گذشت زمان بیشتر می شود.

برای یک بلوک مشخص (i,j) داریم:

$$q_{i,j} = q_{i+1,j} + q'_{i,j} - q'_{i,j+1} = 0 \quad (8)$$

این شرط باید برای تمامی بلوک ها بررسی شود و با حل هم زمان دستگاه روابط به دست آمده برای تمامی بلوک ها می توان فشار را در هر بلوک محاسبه کرد. برای مثال برای حل شبیه سازی یک شکاف با تعداد بلوک های $n \times n$ باید دستگاه روابط

$$\left\{ \begin{array}{l} q_{1,1} - q_{2,1} + q'_{1,1} - q'_{1,2} = 0 \\ q_{1,2} - q_{2,2} + q'_{1,2} - q'_{1,3} = 0 \\ \vdots \\ q_{i,j} - q_{i+1,j} + q'_{i,j} - q'_{i,j+1} = 0 \\ \vdots \\ q_{n,n} - q_{n+1,n} + q'_{n,n} - q'_{n,n+1} = 0 \end{array} \right. \quad \text{زیر حل شود:} \quad (9)$$



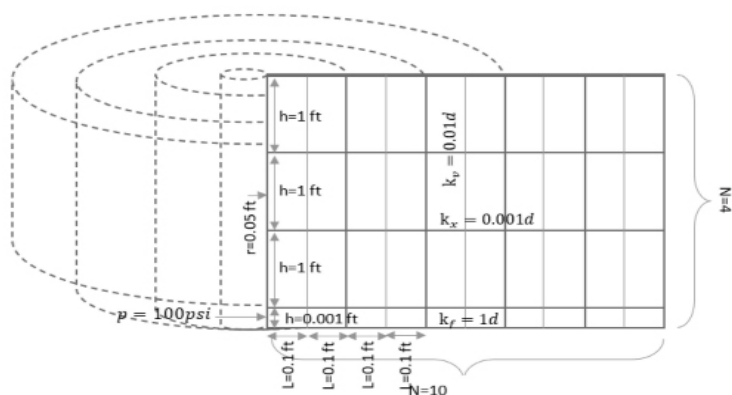
شکل ۱۳ شرایط مرزی برای حل مسأله شبیه سازی

از تزریق برابر با ۱۰ psi در نظر گرفته شد. شکل ۱۴ این ساینبدی را بهتر نشان می‌دهد. جهت ساده سازی این مدل تراوایی یک طرف شکاف (پایین شکاف) برابر با صفر و تراوایی عمودی بلوک‌ها دو برابر در نظر گرفته شد. مدل ایجاد شده در این کار با استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی باران حل شد و فشار در مرکز هر بلوک محاسبه شد. برای این کار ویسکوزیته سیال ۱ cp در نظر گرفته شد. مدل ایجاد شده در این کار با استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی باران حل شد و فشار در مرکز هر بلوک محاسبه شد. برای این کار ویسکوزیته سیال ۱ cp در نظر گرفته شد. فشار به‌دست آمده در هر بلوک پس از ۱۰۰ تکرار توسط الگوریتم باران و با انتخاب جمعیت اولیه برابر با ۵۰ در شکل ۱۵ دیده می‌شود. دبی افقی و دبی عمودی در بین بلوک‌ها در شکل ۱۶ داده شده است.

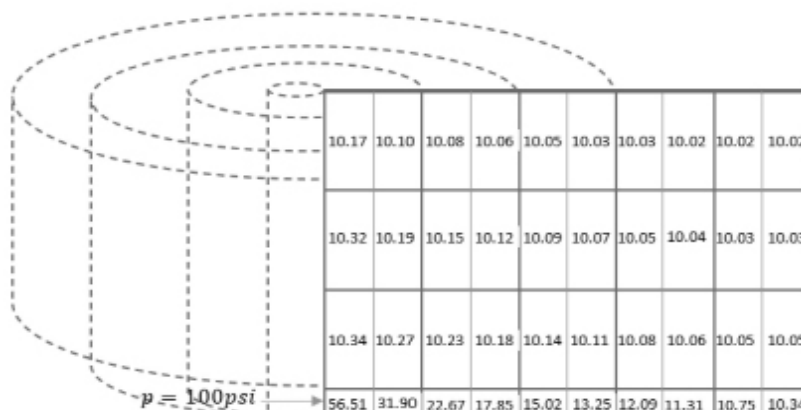
در این روش با حدس زدن فشار در هر بلوک و بررسی شرط مجموع دبی برابر با صفر در هر بلوک مقدار فشار بلوک را به‌دست آوریم.

بحث

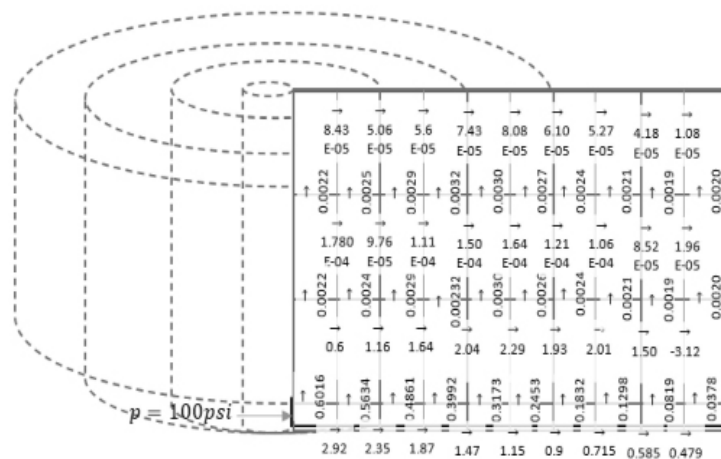
جهت انجام شبیه‌سازی در این کار، از یک شبکه‌بندی ۱۰ در ۴ استفاده شد به‌طوری‌که تعداد بلوک‌های استوانه‌ای تو در تو ۱۰ عدد بود و هر استوانه خود به ۴ بلوک تقسیم شد. قطر شکاف برابر با ۰/۰۰۱ ft و ارتفاع بلوک‌های عمودی برابر با یک فوت انتخاب گردید. همچنین ضخامت هر بلوک استوانه‌ای برابر با ۰/۱ ft در نظر گرفته شد. در این مدل تراوایی شکاف برابر با ۱۰ داریسی و تراوایی افقی و عمودی هر بلوک به‌ترتیب ۰/۰۰۱ D و ۰/۰۰۱ در نظر گرفته شد. از طرف دیگر فشار سیال تزریقی به‌داخل شکاف برابر با ۱۰۰ psi و فشار اولیه آب موجود در بلوک‌ها قبل



شکل ۱۴ خصوصیات هندسی و ژئوفیزیکی مدل ایجاد شده جهت انجام شبیه‌سازی



شکل ۱۵ فشار به‌دست آمده در هر بلوک هنگامی که سیالی با ویسکوزیته ۱ cp و فشار ۱۰۰ psi به‌داخل شکاف تزریق می‌گردد



شکل ۱۶ دبی افقی و عمودی بین بلوک‌ها هنگامی که سیالی با ویسکوزیته ۱ cp و فشار ۱۰۰ psi به داخل شکاف تزریق می‌گردد

نتیجه‌گیری

بسیار بالاتری نسبت به الگوریتم بهینه‌سازی باران می‌باشد و قادر است با تعداد تکرارهای کمتر و نیز تعداد ارزیابی‌های کمتر تابع هدف به جواب مسأله برسد. در همین راستا جهت حل تابع معیار Eggcrete، الگوریتم بهبود یافته باران از نظر تعداد تکرار حدود ۸۰٪ و از نظر NFE حدود ۳۰٪ نسبت به الگوریتم باران در حل این مسأله سریع‌تر عمل کرد. الگوریتم بهبود یافته باران، در حل توابع معیار پیچیده قادر بود عملکرد بهتری نسبت به الگوریتم ژنتیک، الگوریتم ازدحام ذرات، الگوریتم خفاش و نیز الگوریتم باران داشته باشد. الگوریتم بهبود یافته باران برای حل یک مسأله شبیه‌سازی پیچیده در حوزه مهندسی معدن استفاده شد و قادر بود با دقتی بسیار بالا و با سرعت خوب جواب مسأله را پیدا کند.

در این تحقیق یک الگوریتم فراابتکاری جدید به نام الگوریتم بهبود یافته بهینه‌سازی باران که از پدیده بارندگی الهام گرفته شده بود، معرفی گردید. این الگوریتم در واقع یک ویرایش جدید از الگوریتم باران است و با ایجاد تغییراتی در این الگوریتم به وجود آمد. این الگوریتم برای حل چندین تابع معیار گوناگون و یک مسأله شبیه‌سازی در حوزه مهندسی معدن استفاده شد. همچنین عملکرد این الگوریتم با الگوریتم‌های دیگر مثل الگوریتم ژنتیک، الگوریتم ازدحام ذرات، الگوریتم خفاش و نیز الگوریتم باران مقایسه شد و نتایج زیر به‌دست آمد:

الگوریتم بهینه‌سازی بهبود یافته باران دارای سرعت

مراجع

- [1]. Dokeroglu, T., Sevinc, E., Kucukyilmaz, T., & Cosar, A. (2019). A survey on new generation metaheuristic algorithms, *Computers & Industrial Engineering*, 137, 106040, 2019/11/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cie.2019.106040>.
- [2]. Magnusson, J., & Nilsson, J. (2018). *Project matching application framework using metaheuristic algorithms*, 1st edition, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 1-83.
- [۳]. شکیبیا س. و دولتی ارده‌جانی ف. (۲۰۲۳). استفاده از روش‌های بهینه‌یابی فراابتکاری جستجوی گرانشی، ازدحام ذرات و ترکیب آن‌ها در مدل‌سازی شبکه شکستگی، پژوهش نفت، ۳۳ (۱۴۰۲-۱): ۱۰۷-۱۰۰، doi: 10.22078/pr.2022.4960.3210.
- [4]. Goldberg, D. E. (1989). *Genetic algorithms in search, Optimization, and Machine Learning*, doi: [10.11517/jjsai.7.1_168](https://doi.org/10.11517/jjsai.7.1_168).

- [5]. Storn, R., & Price, K. (1997). Differential evolution – a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces, *Journal of Global Optimization*, 11(4): 341-359, 1997/12/01 1997, doi: 10.1023/A:1008202821328.
- [6]. Banzhaf, W., Nordin, P., Keller, R. E., & Francone, F. D. (1998). *Genetic programming: an introduction*, Morgan Kaufmann Publishers San Francisco.
- [7]. F. Glover and M. Laguna, (1998). Tabu Search, in *Handbook of Combinatorial Optimization*, 1–3, D.-Z. Du and P. M. Pardalos Eds. Boston, MA: Springer US, 2093-2229.
- [8]. Marques-Silva, J. P., & Sakallah, K. A. (1999). A search algorithm for propositional satisfiability, *IEEE Transactions on Computers*, 48(5): 506-521, 1999, doi: 10.1109/12.769433.
- [9]. Lourenço, H. R., Martin, O. C., & Stützle, T. (2003). Iterated Local Search, in *Handbook of Metaheuristics*, F. Glover and G. A. Kochenberger Eds. Boston, MA: Springer US, 320-353.
- [10]. Eusuff, M. M., & Lansey, K. E. (2003). Optimization of water distribution network design using the shuffled frog leaping algorithm, *Journal of Water Resources planning and management*, 129(3): 210-225, doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9496(2003)129:3(21).
- [11]. Wei, Y., & Qiqiang, L. (2004). Survey on particle swarm optimization algorithm, *Engineering Science*, 5(5): 87-94.
- [12]. Martí, R., Laguna, M., & Glover, F. (2006). Principles of scatter search, *European Journal of Operational Research*, 169(2): 359-372, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2004.08.004>.
- [13]. Dorigo, M., Birattari, M., & Stützle, T. (2006). Ant colony optimization, *IEEE computational intelligence magazine*, 1(4): 28-39, doi: 10.1109/MCI.2006.329691.
- [14]. Moazzeni, A. R., & Khamenechi, E. (2020). Rain optimization algorithm (ROA): A new metaheuristic method for drilling optimization solutions, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195, 107512, doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107512.
- [15]. Mirjalili, S., & Lewis, A. (2016). The whale optimization algorithm, *Advances in Engineering Software*, 95, 51-67, doi: <https://doi.org/10.1016/j.advengsoft.2016.01.008>.
- [16]. Cheng, M. Y., & Prayogo, D. (2014). Symbiotic organisms search: A new metaheuristic optimization algorithm, *Computers & Structures*, 139, 98-112, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2014.03.007>.
- [17]. Mirjalili, S., Mirjalili, S. M., & Lewis, A. (2014). Grey Wolf Optimizer, *Advances in Engineering Software*, 69, 46-61, doi: <https://doi.org/10.1016/j.advengsoft.2013.12.007>.
- [18]. Cuevas, E., Cienfuegos, M., Zaldívar, D., & Pérez-Cisneros, M. (2013). A swarm optimization algorithm inspired in the behavior of the social-spider, *Expert Systems with Applications*, 40, (16): doi: <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2013.05.041>.
- [19]. Rao, R. V., Savsani, V. J., & Vakharia, D. P. (2011). Teaching-learning-based optimization: A novel method for constrained mechanical design optimization problems, *Computer-Aided Design*, 43(3): 303-315, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cad.2010.12.015>.
- [20]. Yang, X. S. (2010). Firefly algorithm, stochastic test functions and design optimisation, *International journal of bio-inspired computation*, 2, (2): 78-84, doi.org/10.1504/IJBIC.2010.032124.
- [21]. Yang, X. S. (2010). A new metaheuristic bat-inspired algorithm, in *nature inspired cooperative strategies for optimization (NICSO)*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 65-74.
- [22]. Das, S., Biswas, A., Dasgupta, S., & Abraham, A. (2009). Bacterial foraging optimization algorithm: theoretical foundations, analysis, and applications, in *foundations of computational intelligence*, 3, Global Optimization, A. Abraham, A.-E. Hassanien, P. Siarry, and A. Engelbrecht Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 23-55.
- [23]. Simon, D. (2008). Biogeography-based optimization, *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 12, (6): 702-713, doi: 10.1109/TEVC.2008.919004.
- [24]. Karaboga, D. (2005). An idea based on honey bee swarm for numerical optimization, Citeseer, Technical Report-tr06, Erciyes University, Engineering Faculty, Computer Engineering Department.
- [25]. Ebrahimi, A., & Khamenechi, E. (2016). Sperm whale algorithm: an effective metaheuristic algorithm for production optimization problems, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 29, 211-222, doi.org/10.1016/j.jngse.2016.01.001.
- [26]. Ge, J. (2006). Development and prospect of chemical grouting techniques, *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 25(3): 384-3.
- [27]. Li, S., Liu, R., Zhang, Q., & Zhang, X. (2016). Protection against water or mud inrush in tunnels by grouting: a review, *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 8(5): 753-766, doi.org/10.1016/j.jrmge.2016.05.002.

بررسی روش‌های حرارت‌دهی بر روی مقدار و کیفیت نفت تولیدی از نمونه شیل نفتی ایران

حسن نادری^۱، علی شکاری فرد^{۲*} و جابر طاهری شکیب^۱
۱- پردیس پژوهش و توسعه صنایع بالادستی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
۲- انسیتو نفت، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۲۴

چکیده

افزایش استحصال و ارتقاء کیفیت نفت تولیدی یکی از موضوعات بسیار مهم و چالش برانگیز در بهره‌برداری از شیل‌های نفتی می‌باشد. در این مطالعه به بررسی و ارزیابی نرخ حرارت‌دهی با استفاده از امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی بر روی مقدار و کیفیت نفت-شیل تولیدی از مخزن قالی کوه ایران پرداخته شده است. بدین منظور چند نمونه شیل نفتی با استفاده از فیشر توسعه یافته با امواج مایکروویو در بسامد ۲۴۵۰ kHz، تحت حرارت‌دهی در توان‌های ۶۵۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ W تا دمای نهایی ۷۰۰ °C (دمای کک شدگی) قرار گرفت. مقدار و ترکیبات نفت-شیل‌های تولید شده با امواج مایکروویو مورد بررسی واقع شدند و در ادامه نتایج با مقادیر استحصال از روش حرارت‌دهی معمولی مقایسه گردیدند. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد نفت تولید شده در فرایند حرارت‌دهی با استفاده از امواج مایکروویو در تمامی نرخ‌های حرارتی بیش از حرارت‌دهی معمولی است. در حرارت‌دهی معمولی با افزایش نرخ حرارت‌دهی میزان نفت تولید شده کاهش یافته است، ولی در حرارت‌دهی با امواج مایکروویو روندی افزایش و کاهش دارد. در نفت تولیدی با امواج مایکروویو، با افزایش نرخ حرارت‌دهی ترکیبات آسفالتین کاهش و ترکیبات اشباع افزایش می‌یابد. در حرارت‌دهی معمولی با افزایش نرخ حرارت‌دهی ترکیبات اشباع و آسفالتین کاهش و ترکیبات رزین افزایش می‌یابد. مقادیر ترکیبات آروماتیکی نیز دارای نوسان است. در نفت-شیل‌های تولیدی با استفاده از امواج مایکروویو بیشترین گوگردزدایی مشاهده می‌شود، در حرارت‌دهی معمولی با افزایش نرخ حرارت‌دهی مقادیر سولفور و نیتروژن، کاهش و اکسیژن افزایش یافته است. براساس نتایج حاصل از طیف روش تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR نفت-شیل‌های تولیدی، با افزایش نرخ حرارت‌دهی در هنگام استفاده از امواج مایکروویو علاوه بر حضور ترکیبات هیدروکسیلی، افزایش ترکیبات آلیفاتیکی نیز مشاهده می‌گردد. اما در حرارت‌دهی معمولی چنین پدیده‌ای مشاهده نگردید. استفاده از فن‌آوری مایکروویو نه تنها سبب افزایش بازدهی تولید نفت از نمونه شیل‌های نفتی می‌گردد، بلکه ارتقاء کیفیت آن را نیز به دنبال دارد.

کلمات کلیدی: شیل نفتی، مایکروویو، پیرولیز، نفت شیل، ارتقاء کیفیت، قالی کوه لرستان.

مقدمه

مخازن نامتعارف هیدروکربنی قسمت اعظمی از ذخایر نفت و گاز جهان را تشکیل می‌دهند که مخازن شیل - نفتی از مهمترین آنها محسوب می‌باشند. شیل‌های نفتی سنگ‌های رسوبی غنی از کربون هستند که نابالغ بوده و به سنگ منشاء شناخته می‌شوند. هیدروکربور موجود در این سنگ‌ها تحت فشار و دمای زمین طی سال‌ها به نفت بالغ تبدیل می‌شوند و به مخازن تولیدی مهاجرت می‌نمایند. امروزه سنگ‌های منشاء طی فرآیند حرارت‌دهی قادر به تولید نفت-شیل^۱ می‌باشند. در واقع، شیل‌های نفتی سنگ‌های رسوبی ریز دانه غنی از ماده آلی می‌باشند که با بهره‌گیری از فناوری‌های پیرولیز، هیدروژناسیون^۲ و انحلال حرارتی^۳ امکان استخراج نفت از این منابع حاصل می‌گردد [۱]. پیش‌بینی شده که نفت تولیدی از این منابع بیش از چهار برابر ذخایر نفت ثابت شده در جهان باشد [۲]. صرف‌نظر از فرایندهای تولید نفت-شیل، خواص نفت شیل به دلایل متعدد از جمله گرانی بالایی، مقادیر بالای ناخالصی نظیر گوگرد، نیتروژن، اکسیژن، فلزات سنگین و درصد بالای ترکیبات آسفالتین، تقریباً در اکثر مواقع از کیفیت پایینی برخوردار است. نه تنها استحصال و انتقال آنها بسیار سخت و پیچیده است، بلکه قیمت آن در بازارهای جهانی نیز به مراتب کمتر از نفت خام سبک است [۳].

مطالعه ترکیبات و اجزاء مختلف شیمیایی نفت-شیل یک گام مهم و اساسی در فرایند ارتقاء کیفیت نفت-شیل می‌باشد. ارزیابی کاربرد بالقوه این نفت-شیل‌ها برای اهداف مختلف بسیار حائز اهمیت است. اما دشوارترین مانع استفاده از شیل‌های نفتی، فرآیند تولید نفت از شیل‌های نفتی است، که به مقدار زیادی انرژی نیازمند است [۴]. علاوه براین، انتقال حرارت دقیق و شرایط حرارت‌دهی برای رسیدن به بالاترین بازدهی و کیفیت نفت

شیل حائز اهمیت می‌باشد. خاکستر و گاز نیز در اثر شکست حرارتی شیل نفتی به همراه نفت تولید می‌شوند [۵]. با استفاده از عملیات حرارتی شیل‌های نفتی می‌توان تعدادی محصولات نفتی مفید به‌منظور سوخت وسایل حمل و نقل و صنایع پتروشیمی تولید نمود. از محصولات گازی به‌دست آمده نیز پس از گوگردزدایی^۴ و هیدروژناسیون می‌توان به عنوان سوخت برای گرم کردن استفاده کرد [۶]. در سال‌های اخیر، روش‌های پیرولیز جدید به‌منظور تولید نفت از شیل‌های نفتی ارائه شده است [۷]. ژو و همکاران نشان دادند که در صورتی که در نمونه شیل نفتی، نسبت آب/شیل نفتی معادل ۳ باشد، در این صورت در دمای ۳۶۵ می‌توان بیشترین مقدار نفت-شیل را استخراج نمود که این مقدار در درصدهای مختلف متفاوت می‌باشد. این در حالی است که براساس آزمایشات صورت گرفته توسط ژو و همکاران، نفت-شیل زمانی تولید می‌گردد که دما به بالاتر از ۳۶۶-۴۸۶ °C برسد. حرارت‌دهی با امواج مایکروویو نسبت به حرارت‌دهی معمولی دارای مزایایی نظیر صرفه‌جویی در انرژی، زمان، حرارت‌دهی یکنواخت و همچنین حرارت‌دهی انتخابی می‌باشد که طی آن برخی مواد را بیشتر تحت تأثیر قرار می‌دهند [۸]. پیرولیز شیل‌های نفتی با استفاده از امواج مایکروویو به شدت زمان واکنش را کم نموده و باعث افزایش قابل توجه بهره‌وری انرژی می‌شود [۹]. بهره‌گیری از فناوری امواج الکترومغناطیس در صنعت نفت در چند سال اخیر بسیار توسعه یافته و بسیاری از شرکت‌های مطرح دنیا درصدد استفاده از این فن‌آوری می‌باشند [۱۰]. تغییراتی که تابش مایکروویو در خواص دی الکتریک شیل‌های نفتی به‌وجود می‌آورد کاملاً متفاوت از حرارت‌دهی معمولی می‌باشد که می‌تواند به دلیل سنیتیک

1. Shale Oil
2. Hydrogenation
3. Thermal Dissolution
4. Desulphurization

ایران با استفاده از امواج مایکروویو در نرخ‌های حرارت‌دهی مختلف پرداخته شده است. همچنین با حرارت‌دهی معمولی در فرآیند پیرولیز مقایسه شده است.

بسیاری از مطالعات ژئوشیمیایی اخیر بیانگر وجود پتانسیل خوب نفت-شیل در نقاط مختلف ایران می‌باشد. [۲۰-۲۴]. این مطالعات نشان می‌دهد بهترین کیفیت سنگ مخزنی شیل در قالی کوه لرستان از رشته کوه زاگرس در جنوب غربی ایران قرار دارد. سازندهای سرگلو (ژوراسیک میانی) و گرو (کرتاسه زیرین) با ضخامت و حجم قابل قبول دیده شده است

خلاصه مشخصات نمونه‌های استفاده شده در **جدول ۱** آورده شده است. وجود TOC بالا بیانگر غنای زیاد مواد هیدروکربوری می‌باشد. انتخاب این نمونه‌ها به دلیل محدودیت در فشار^۵ ساخته شده و حجم نمونه مورد نیاز جهت آنالیز نمونه‌های نفت تولیدی بود.

روش انجام آزمایشات

طراحی آزمایشات با استفاده از روش تاگوچی برای پارامترهای مختلف انجام گردید. با توجه به کم بودن نمونه با مشخصات یکسان از ترکیب پودر سه نمونه ذکر شده در **جدول ۱** استفاده شد و جهت اعتماد سنجی آزمایش‌ها یک بار تکرار گردید. در هر مرحله از آزمایش ۳۰ g نمونه شیل نفتی سازند سرگلو واقع در قالی کوه لرستان مورد استفاده قرار گرفته است.

شیمیایی رقابتی^۱ متفاوت در دو فرایند باشد [۱۱]. از طرفی مایکروویو سبب بهبود آسیاب‌پذیری^۲ شیل‌های نفتی می‌گردد که می‌تواند به دلیل تغییرات ماتریکس شیل نفتی یا تغییرات فاز رطوبتی در داخل ساختار شیل نفتی باشد [۱۲]. فیزیک این مسئله اکثراً مربوط به توانایی جذب امواج مایکروویو و ضریب انبساط حرارتی مواد معدنی^۳ شیل‌های نفتی است [۱۳]. بررسی افزایش فشار منفذی آب در اثر تابش امواج الکترومغناطیسی توسط چن و همکاران [۱۴] انجام گردیده است. آنها نشان دادند که حرارت‌دهی با استفاد از امواج مایکروویو می‌تواند به عنوان یک روش مؤثر برای تولید هیدروکربن‌های سبک در مخازن شیل نفتی به کار گرفته شود، چرا که آب منفذی به وسیله تابش مایکروویو، به سرعت گرم شده و فشار متناسب با آن افزایش می‌یابد که ساز و کار بسیار مؤثری برای شکست سنگ است. برخی از محققان اعتقاد دارند که تأثیر مایکروویو بر روی شیل‌های نفتی به منظور تولید نفت شیل علاوه بر خواص دی الکتریک [۱۵] به حضور آب در ماتریکس [۱۶]، دمای شیل نفتی [۱۷] و میزان نفوذ امواج در ساختار شیل نفتی [۱۸] نیز بستگی دارد. تابش مایکروویو به دلیل سازوکار گرمایش انتخابی و حجمی^۴ سبب افزایش مقدار نفت تولیدی، همراه با کاهش عناصر گوگرد، نیتروژن، اکسیژن و افزایش هیدروکربن‌های سبک و در نتیجه سبب ارتقاء کیفیت نفت تولیدی نیز می‌گردد [۱۹]. در این مطالعه به بررسی تولید و کیفیت نفت تولیدی از نمونه شیل‌های نفتی

جدول ۱ مشخصات نمونه‌های استفاده شده آزمایش راک ول

TOC (%)	S ₁ (mg/g)	S ₂ (mg/g)	S ₃ (mg/g)	T _{max} (°C)	(%) MINC	نمونه	سازند	ناحیه
۶/۶۱	۱/۹۵	۱۰۲/۰۱	۰/۵۴	۶۴۴	۹	GH-T15-06	سرگلو	سم چال
۲۱/۷۵	۱/۴۷	۹۳/۳۶	۳/۳۱	۰۴۴	۶/۷۶	GH-T50-04	سرگلو	دره ناک
۲۱/۴۲	۲/۰۹	۱۰۹/۵۵	۱/۹	۳۴۴	۵/۸	GH-T41-09	سرگلو	پیر بادوش

1. Competitive chemical kinetics

2. Grindability

3. Thermal Expansion Coefficient of Minerals

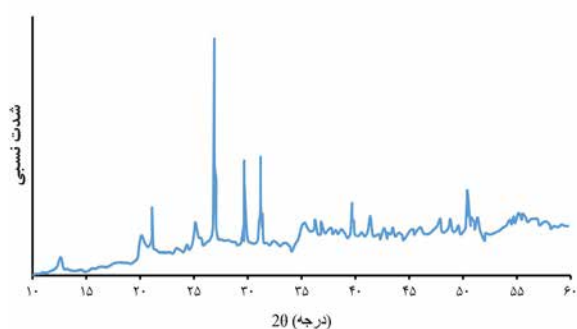
4. Selective and Volumetric Heating

5. Fischer Assay

سولفور، نیتروژن و اکسیژن آنها نیز با استفاده از دستگاه Vario Max-CHNS elementar اندازه‌گیری شدند (ASTM D5453-ASTM D4294). همچنین برخی ترکیبات و باندها و پیوندهای نفت شیل تولیدی نیز با استفاده از روش تبدیل فوریه مادون قرمز^۳ (FTIR) تعیین گردیده‌اند.

آنالیز نتایج

شکل ۲ طیف پراش اشعه ایکس^۴ نمونه شیل نفتی حاوی محتوای آلی و کانی‌های معدنی را نشان می‌دهد. کلسیت، دولومیت، کوارتز همراه با کانی‌های رسی کائولینیت، موسکویت و آنکريت اصلی‌ترین کانی‌های سازنده فاز کریستالی شیل نفتی می‌باشند.

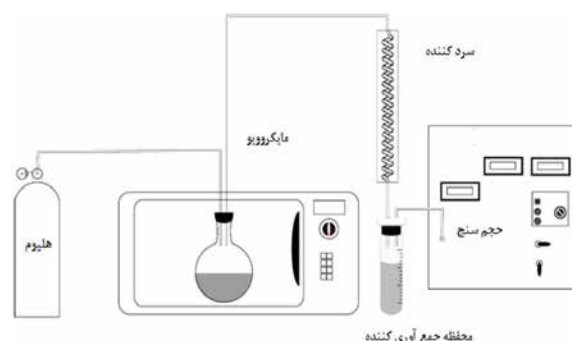


شکل ۲ طیف XRD نمونه شیل نفتی مورد مطالعه.

شکل ۳ طیف FTIR نمونه شیل نفتی را نشان می‌دهد. براساس انطباق نتایج **شکل‌های ۲ و ۳**، درصد فراوانی عناصر در شیل نفتی در **جدول ۲** آورده شده است.

نتایج مقدار نفت-شیل تولیدی حاصل از نمونه‌های شیل-نفتی با نرخ‌های حرارت‌دهی متفاوت از نظر حرارت‌دهی با امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی در **جدول ۳** آورده شده است. نتایج مربوط به مقدار نفت شیل تولیدی برای نمونه‌های مختلف شیل‌های نفتی در **جدول ۳** آورده شده است.

نمونه‌های شیل نفتی یکبار با حرارت‌دهی معمولی و یکبار نیز با استفاده از امواج مایکروویو تحت تابش قرار می‌گیرند تا نفت-شیل تولیدی از آنها استحصال گردد. برای این منظور از دستگاه فیشر توسعه یافته با امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی استفاده شد. شماتیکی از این دستگاه در **شکل ۱** آورده شده است. ابتدا نمونه شیل نفتی پودر شده را تحت تابش امواج مایکروویو در توان‌های ۶۵۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ W قرار می‌دهیم و در بازه‌های زمانی مختلف دمای شیل نفتی را اندازه‌گیری می‌کنیم.



شکل ۱ شماتیکی از دستگاه فیشر توسعه یافته با امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی.

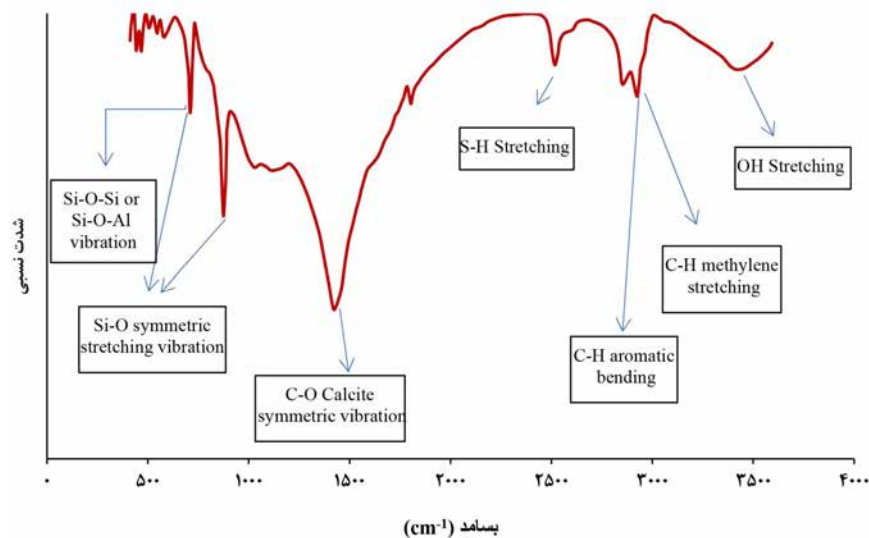
براساس دماهای ثبت شده برای نمونه‌های تحت تابش امواج مایکروویو، نمونه‌های شیل نفتی تحت حرارت‌دهی معمولی با همان نرخ حرارت‌دهی قرار می‌گیرند. هدف رسیدن به همان دماهای تحت تابش مایکروویو بود که بعضاً احتمال داشت اختلاف اندکی نیز وجود داشته باشد. بعد از آنکه کل مسیر تا حجم سنج^۱ به‌وسیله هلیوم اشباع گردید، فرایند حرارت‌دهی مایکروویو در بازه‌های زمانی گفته شده تحت بسامد ۲/۴۵ GHz انجام می‌گیرد. در اثر حرارت‌دهی نمونه‌های شیل نفتی، گاز خروجی وارد حجم سنج می‌شود. مقدار نفت خروجی نیز در اثر شکست حرارتی پس از خنک‌شدن توسط سیستم خنک‌کننده وارد ظرف جمع‌آوری کننده^۲ گردیده است. مقدار ترکیبات اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین (SARA) نفت-شیل در هر مرحله تعیین گردیدند (ASTM D-4124 و IP-143). میزان ترکیبات عنصری نفت-شیل‌های تولیدی شامل عناصر کربن،

1. Gas Meter

2. Receiving Flask

3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

4. X-Ray Diffraction



شکل ۳ طیف FTIR نمونه شیل نفتی مورد مطالعه

جدول ۲ درصد فراوانی عناصر در ساختار شیل نفتی

کربن	اکسیژن	آلومینیوم	سیلیسیوم	گوگرد	کلسیم	آهن
۲۶/۹۲۷	۳۸/۲۱۵	۱/۰۷۸	۳/۵۳	۴/۵	۲۴/۳۱۸	۱/۴۳۲

جدول ۳ نمونه های شیل نفتی تحت حرارت دهی

نمونه	نوع حرارت دهی (توان اسمی)	دمای نهایی (°C)	زمان حرارت دهی (min)	درصد وزنی نفت تولیدی
M1	مایکروویو W 650	۷۰۷	۵۶	۵/۲
M2	مایکروویو W 900	۷۱۹	۳۶	۹/۵
M3	مایکروویو W 1200	۷۳۱	۲۷	۵
C1	معمولی	۷۱۰	۵	۴/۷
C2	معمولی	۷۲۰	۳۵	۵/۴
C3	معمولی	۷۳۰	۲۵	۳/۴

میزان بازدهی نفت-شیل تولیدی در نمونه های شیل نفتی تحت تابش امواج مایکروویو وجود دارد. در واقع در دماهای پایین نفت-شیل که هنوز بخار نشده، می تواند در طی فرایند کک سازی^۱ به چار^۲ تبدیل شود و فرایند پیرولیز به طور کامل صورت نگیرد که در این صورت بازدهی نفت-شیل تولیدی پایین خواهد بود [۲۵]. از سوی دیگر در دماهای بالا نیز به دلیل شکست حرارتی ثانویه^۳ نفت-شیل، می توان شاهد تبدیل آن به گازهای هیدروکربنی بود [۲۶]. با افزایش نرخ حرارت دهی

نتایج مربوط به مقدار نفت شیل تولیدی برای نمونه های مختلف شیل های نفتی در جدول ۳ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود در تمامی نمونه ها، نمونه شیل های نفتی که تحت تابش امواج مایکروویو قرار گرفته اند بیشترین بازدهی را در تولید نفت نشان می دهند. با افزایش نرخ حرارت دهی از نمونه M1 (°C/min) ۱۲/۶ به نمونه M2 (°C/min) ۱۹/۹ مقدار نفت شیل تولیدی به ترتیب از ۵/۲٪ به ۵/۹ درصد وزنی می رسد. اما با افزایش نرخ حرارت دهی به ۲۷ °C/min در نمونه M3 بازدهی نفت شیل تولیدی به حدود ۵ درصد وزنی کاهش می یابد. در واقع یک نرخ بهینه برای بیشینه

1. Coking
2. Char
3. Secondary Cracking

از نمونه M1 به M2، مقدار تولید نفت شیل افزایش می‌یابد، چرا که مقدار کاهش جرمی^۱ شیل نفتی افزایش یافته است. در واقع نرخ حرارت‌دهی با امواج مایکروویو بر هر دو پارامتر تبدیل^۲ و بازدهی نفت شیل تولیدی یعنی بر آزاد سازی آب و هیدروکربن بین مولکولی^۳ و تجزیه کروژن تأثیرگذار است. اما با افزایش نرخ حرارت‌دهی از نمونه M2 به M3، در محدوده‌های اشاره شده، مقدار نفت شیل تولیدی کاهش می‌یابد که این کاهش ممکن است با تغییراتی در ترکیبات و خواص فیزیکی نفت شیل نیز همراه باشد [۲۷]. در نمونه‌های شیل نفتی تحت حرارت‌دهی معمولی، با افزایش نرخ حرارت‌دهی، بازدهی نفت-شیل تولیدی روند کاهشی دارد و بیشترین بازدهی را در کمترین نرخ حرارت‌دهی می‌بینیم. این ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش نرخ حرارت‌دهی، عملاً فرایند پیرولیز بیشتر فعال شده و سبب می‌شود حجم بالایی از کروژن مستقیماً به گاز تبدیل شود [۲۸].

در محدوده زمانی مطالعات انجام شده، روش حرارت‌دهی با استفاده از امواج مایکروویو، بازدهی بالاتری از حرارت‌دهی معمولی داشته است. در واقع فرایندهای درون ذره ای خودتولیدی^۴ مرتبط با تبخیر نفت شیل تنها موردی هست که می‌تواند سبب تولید و حذف نفت شیل از بلوک شیل نفتی گردد. در فرایند پیرولیز شیل نفتی در نرخ‌های حرارت‌دهی بالاتر در نمونه‌های C2، M3 و C3، ممکن است نفت شیل تولیدی به دلیل واکنش‌های شکست حرارتی ثانویه و تشکیل کک، کاهش یابد. فرایند کک‌شدگی یکی از اصلی‌ترین فرایندهای تجزیه نفت درون ذره‌ای^۵ است که با افزایش نرخ حرارت‌دهی می‌تواند کاهش یابد. از طرف دیگر، افزایش نرخ حرارت‌دهی سبب افزایش نفت شیل تولیدی از نمونه M1 به M2 می‌گردد که ممکن است به دلیل تولید بالاتر نرخ‌های جاروب نفت خودتولید شده^۶ در فرایند پیرولیز باشد [۲۹].

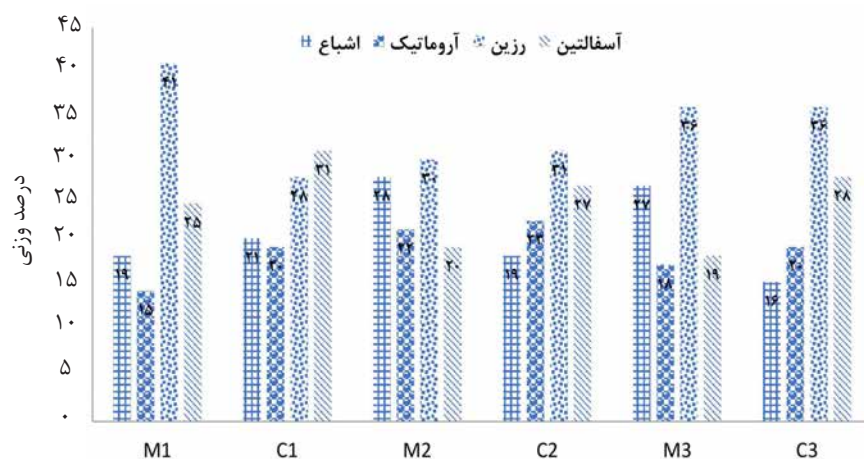
همچنین به دلیل تولید نفت شیل در دماهای بالاتر، فرایند شکست حرارتی فاز گازی^۷ القاء می‌گردد و همین نیز سبب کاهش بازدهی نفت شیل تولیدی می‌گردد [۳۰]. البته برخی نتایج نشان می‌دهد با افزایش نرخ حرارت‌دهی، بازدهی نفت شیل نیز افزایش می‌یابد [۳۱]. استدلال آنها این بوده که با افزایش نرخ حرارت‌دهی، نفت شیل سریع‌تر از بلوک شیل نفتی تولید و خارج می‌گردد و در واقع فرصت کافی برای تحت حرارت قرار گرفتن در درون شیل نفتی وجود ندارد. این استدلال در مورد نفت-شیل‌هایی که در این مطالعه مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند، صدق نمی‌کند.

به لحاظ بررسی کیفی نفت‌های تولیدی، آنالیز ترکیبات سارا و عناصر کربن، سولفور، نیتروژن و اکسیژن نمونه نفت‌های تولیدی از شیل‌های نفتی تحت نرخ‌های حرارت‌دهی مختلف با امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده‌اند.

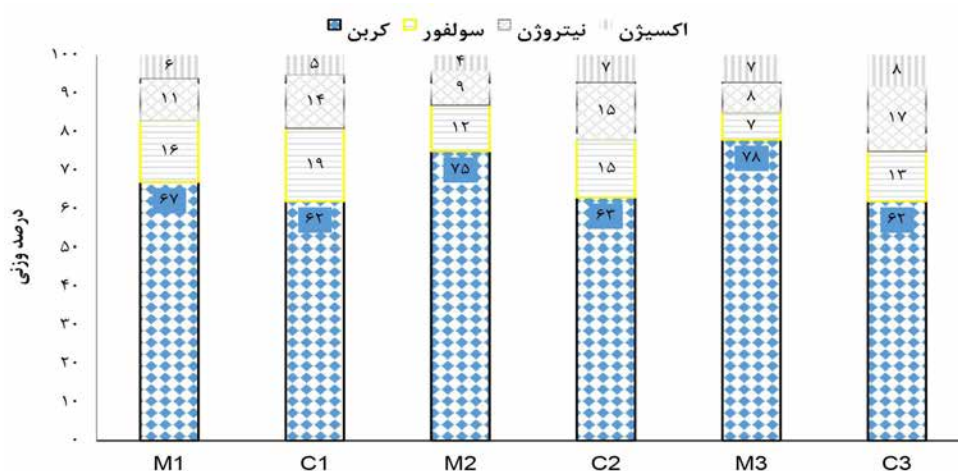
تغییرات برش اشباع: در نمونه‌های تحت حرارت‌دهی با امواج مایکروویو، شاهد افزایش ترکیبات اشباع از نمونه M1 به M2 هستیم و در نمونه M3 تقریباً ثابت می‌ماند. در نمونه شیل‌های نفتی تحت پیرولیز با حرارت‌دهی معمولی، با افزایش نرخ حرارت‌دهی، ترکیبات اشباع در نفت شیل‌های تولیدی روند کاهشی دارد و از ۲۱ درصد وزنی در نمونه C1 به حدود ۱۶ درصد وزنی در C3 می‌رسد.

تغییرات برش آروماتیک: ترکیبات آروماتیکی با افزایش نرخ حرارت‌دهی با امواج مایکروویو ابتدا افزایش (حدود ۷ درصد وزنی) و در نمونه M3 روند کاهشی به خود می‌گیرد (حدود ۴ درصد وزنی).

1. Mass Loss
2. Conversion
3. Liberation of Intermolecular
4. The self-generated Intraparticle
5. Intraparticle Oil Degradation
6. Self-generated Gas Sweep Rates
7. Gas Phase Cracking



شکل ۴ مقدار ترکیبات سارا نفت های تولید شده از نمونه شیل های نفتی.



شکل ۵ نتایج مربوط به مقادیر عناصر کربن، سولفور، نیتروژن و اکسیژن در نفت شیل های تولیدی از نمونه های شیل نفتی.

تغییرات برش آسفالتین: با افزایش نرخ حرارت دهی با امواج مایکروویو در نمونه M2، شاهد کاهش حدود ۵٪ ترکیبات آسفالتینی در نمونه نفت شیل هستیم. در نمونه M3 نیز کاهش ترکیبات آسفالتینی مشاهده می گردد اما تغییرات نسبت به نمونه M2 محسوس نمی باشد. در حرارت دهی مستقیم ترکیبات آسفالتینی نیز با افزایش نرخ حرارت دهی معمولی مقدار این ترکیبات از ۳۱ درصد وزنی در نمونه نفت شیل C1 به ۲۷ درصد وزنی در نمونه C2 می رسد و تقریباً در نمونه C3 تغییر محسوسی را نشان نمی دهد. نتایج در شکل ۴ آورده شده است. در تمامی نمونه نفت شیل های تولید شده با افزایش نرخ حرارت دهی با امواج مایکروویو، مقادیر

ترکیبات آروماتیکی بین ۲۰ تا ۳۳ درصد وزنی در نمونه نفت-شیل های تولیدی در نرخ های حرارت دهی معمولی نوسان دارند.

تغییرات برش رزین: بیشترین مقادیر ترکیبات رزینی در نمونه M1 می باشد (۴۱ درصد وزنی) که با افزایش نرخ حرارت دهی با امواج مایکروویو ابتدا کاهش یافته (۳۰ درصد وزنی) و با افزایش بیشتر نرخ حرارت دهی، روند افزایشی پیدا می کند (۳۶ درصد وزنی). در حرارت دهی مستقیم ترکیبات رزینی با افزایش نرخ حرارت دهی روند افزایشی را از خود نشان می دهند و از ۲۸ درصد وزنی به ۳۱ درصد وزنی و در نهایت در نمونه C3 به ۳۶ درصد وزنی می رسند.

هنگام افزایش دمای واکنش بر توزیع و ترکیبات محصولات اثرگذار می‌باشد [۳۲]. این امر می‌تواند به دلیل هیدروژن‌زدایی^۲ ترکیبات سنگین، دی‌آلکیلاسیون^۳ و واکنش اصلاحی^۴ مربوط باشد [۳۳]. علاوه بر این، افزایش نرخ حرارت‌دهی ممکن است افزایش چگالی نفت شیل را به دنبال داشته باشد، در حالی که مقدار گوگرد در آن کاهش می‌یابد [۳۴]. به صورت کلی، ترکیبات سولفوردار پتانسیل بالایی را در جذب امواج مایکروویو دارند [۳۵-۳۷] و همین امر سبب ایجاد مناطق داغ در مواد و در نتیجه حذف ترکیبات گوگردی از نمونه می‌گردند [۳۸-۴۰]. به همین دلیل نفت شیل‌های تولیدی در اثر پیرولیز با امواج مایکروویو در تمامی نمونه‌ها نسبت به پیرولیز با حرارت‌دهی معمولی، مقادیر کمتری سولفور را دارا می‌باشند.

در نرخ‌های حرارت‌دهی بالا ممکن است شاهد یک فرایند انتشار محدود^۵ باشیم که تحت تأثیر دما و محصول تولید شده می‌باشد [۴۱] چرا که با افزایش نرخ حرارت‌دهی در واقع میزان کنترل انتشار^۶ افزایش می‌یابد و محصولات سریع‌تر از منافذ شیل نفتی تولید و منتشر می‌شوند که منجر به رخ دادن واکنش‌هایی می‌گردد که کک‌شدگی ثانویه را رقم می‌زنند. از طرف دیگر، در فرایند پیرولیز شیل نفتی در نرخ‌های حرارت‌دهی بالا، بخارات پیرولیز با سرعت بیشتری تولید می‌شوند و می‌توانند از منافذ شیل فرار کنند، چرا که زمان کافی برای توسعه تخلخل در شیل نفتی وجود ندارد. در نتیجه کک‌سازی نفت شیل رخ می‌دهد [۴۲] و به دنبال آن بازدهی نفت شیل کاهش می‌یابد (جدول ۳) اما تغییراتی که ترکیبات نفت شیل اتفاق می‌افتد، به بهبود کیفیت آن منجر گردد (شکل‌های ۴ و ۵). با افزایش توان مایکروویو، عملاً نرخ حرارت‌دهی

سولفور کاهش می‌یابد و در نمونه M3 مقدار سولفور در حدود ۵۶٪ کاهش یافته است. در نمونه نفت شیل‌های تولیدی در اثر حرارت‌دهی معمولی نیز شاهد کاهش مقادیر سولفور هستیم و این کاهش در حدود ۳۱٪ می‌باشد (شکل ۵).

ترکیبات نیتروژنی نیز در نفت شیل‌های تولیدی روند کاهشی در برابر افزایش نرخ حرارت‌دهی با امواج مایکروویو به خود می‌گیرند و در نمونه‌های M1، M2 و M3 به ترتیب از ۱۱ به ۹ و سپس به ۸ درصد وزنی می‌رسد. این در حالی است که در نفت شیل‌های تولیدی در اثر حرارت‌دهی معمولی، شاهد افزایش مقادیر نیتروژن از ۱۴ به ۱۷ و نهایتاً به ۱۹ درصد وزنی به ترتیب در نمونه‌های C1، C2 و C3 می‌باشیم.

عنصر اکسیژن در نمونه نفت-شیل‌های تولیدی با امواج مایکروویو، با افزایش نرخ حرارت‌دهی ابتدا روند کاهشی و سپس افزایشی می‌یابد (از ۶ درصد وزنی در نمونه M1 به ترتیب به ۴ و سپس ۷ درصد وزنی در نمونه‌های M2 و M3 می‌رسد). در حالی که در نمونه‌های C1، C2 و C3 همانند نیتروژن مقادیر اکسیژن روند افزایشی را نشان می‌دهند و از ۵ درصد ابتدا به ۷ و سپس به ۸ درصد وزنی می‌رسد.

کمیت و کیفیت نفت تولیدی با استفاده از امواج مایکروویو، به درجه حرارت اعمالی طی پیرولیز شیل نفتی وابسته است. هنگامی که دمای اعمالی به شیل نفتی افزایش پیدا می‌کند، ترکیبات هیدروکربنی با وزن مولکولی کم تولید می‌شوند. این در حالی است که در طی فرایند، برش‌های سنگین نفت^۱ که دارای نقطه جوش بالایی نیز هستند، بخار می‌شوند. در عین حال در دماهای پایین پیرولیز نیز، ترکیبات با نقطه جوش بالا در نفت شیل، مقادیر بیشتری از نفت شیل را تشکیل خواهند داد. در واقع واضح است که در نرخ حرارت‌دهی پایین، به زمان بیشتری برای رسیدن به دمای واکنش بالاتر نیاز است، بنابراین میزان نفت شیل تولید شده

1. Heavy Oil Fractions

2. Dehydrogenation

3. The Dealkylation

4. Reforming Reaction

5. Diffusion Limited

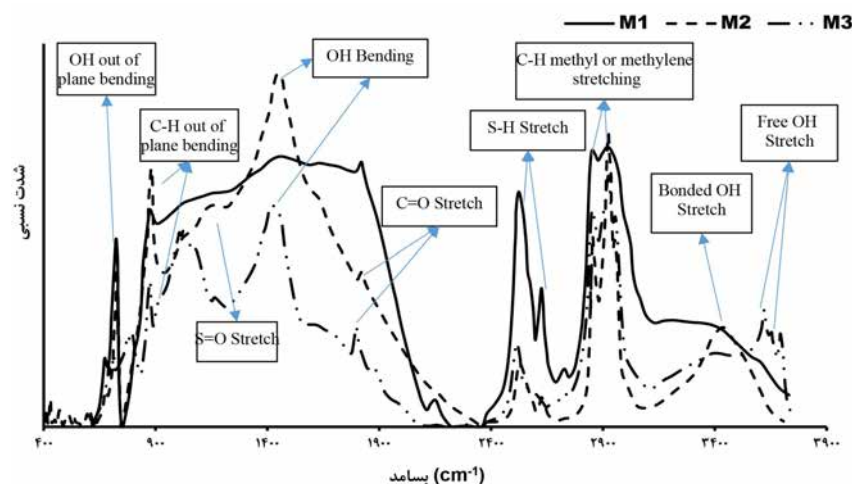
6. Extent of Diffusion Control

آمده از کروژن و نیز خاکستر باقیمانده در طی فرایند پیرولیز پتانسیل بالایی را در جذب امواج میکروویو دارند [۴۷]. همین امر سبب افزایش بازدهی امواج میکروویو در شکست حرارتی ترکیبات سنگین‌تر و ارتقاء کیفیت نفت شیل تولیدی می‌گردد (شکل‌های ۶ و ۷). نفت شیل تولیدی در اثر تابش امواج میکروویو دارای ترکیبات آسفالتینی و قطبی کمتری نسبت به حالت حرارت‌دهی معمولی می‌باشد. با افزایش توان میکروویو درصد ترکیبات قطبی و آروماتیکی به دلیل تجزیه و تخریب مولکول‌های بزرگ کروژن و آسفالتین، کاهش می‌یابند [۴۹].

[۴۸]. در نمونه M3 شاهد افزایش ترکیبات آسفالتینی هستیم که ممکن است بیشتر به دلیل تجزیه سایر ترکیبات دیگر باشد. می‌توان نتیجه گرفت افزایش توان امواج میکروویو و افزایش سریع دما در فرایند حرارت‌دهی معمولی، واکنش‌های شکست حرارتی مرتبط با نرمال آلکان‌ها با زنجیره بلند^۳ را القاء می‌نمایند و سبب کاهش مقدار آنها در نفت شیل می‌گردند. مقدار پایین ترکیبات اشباع در نفت شیل تولیدی با حرارت‌دهی معمولی که با افزایش نرخ حرارت‌دهی نیز تشدید می‌گردد (نمونه‌های C2 و C3) نیز با این واقعیت تطابق دارد.

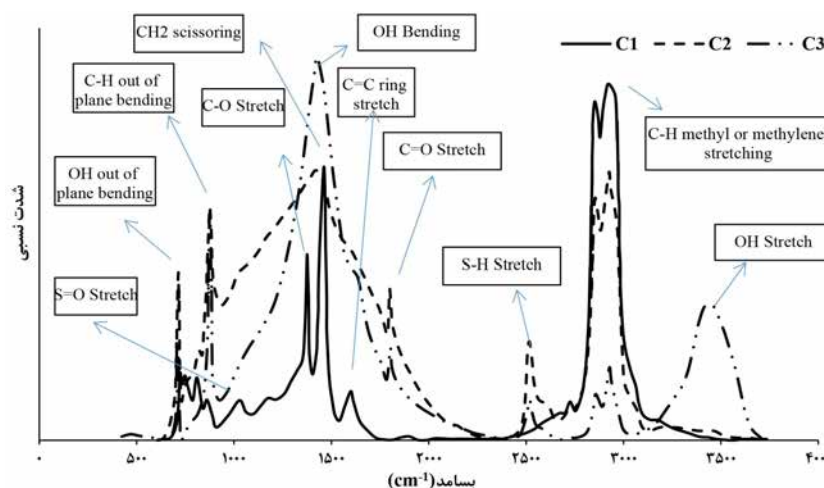
افزایش یافته و در نتیجه زمان قرار گرفتن ذرات در یک دمای مشخص کاهش می‌یابد. از طرفی، تشکیل نفت شیل پس از زمان نهان^۱ می‌باشد که با افزایش توان میکروویو، این زمان کاهش می‌یابد. همچنین می‌توان گفت تشکیل نفت شیل به شیب فشاری و دمایی گاز داخل دانه‌های شیل نفتی نیز وابسته است که در توان‌های پایین میکروویو (زمان نهان پایین) ناچیز و در توان‌های بالا (نرخ حرارت‌دهی بالا) قابل توجه است [۴۳]. این پدیده به خواص پتروفیزیکی شیل نفتی از جمله اندازه دانه‌ها، تخلخل و تراوی نیز بستگی دارد که با افزایش توان میکروویو، افزایش می‌یابد. این پدیده‌ها به محض تشکیل نفت شیل در دانه‌های شیل نفتی امکان بازیابی سریع‌تر را فراهم می‌کنند [۴۴].

توان امواج میکروویو منجر به تخریب سریع‌تر کروژن و آغاز تجزیه ماتریکس مواد معدنی شیل نفتی در فرایند پیرولیز می‌گردد. نتیجه آن ممکن است منجر به ترکیبات قطبی شود که تلفات دی الکتریک^۲ بالایی دارند [۴۵]. همچنین ترکیبات یونی و رسانایی که با هدایت الکتریکی باعث گرم شدن یکنواخت شیل نفتی می‌گردند [۴۶]، این امر سبب افزایش شکست حرارتی ترکیبات آسفالتینی در نمونه‌های M2 و M3 گردیده است. تولیدات به‌وجود



شکل ۶ طیف FTIR نفت استحصال شده از نمونه شیل نفتی با استفاده از تابش امواج میکروویو

1. Latent Time
2. Dielectric Losses
3. Long-chain n-alkanes



شکل ۷ طیف FTIR نفت استحصال شده از نمونه شیل نفتی با استفاده از حرارت‌دهی معمولی

نمونه C3 پیک متناظر با گروه عاملی هیدروکسیل مشاهده شد. بنابراین نفت حاصل از تابش مایکروویو بر خلاف نفت حاصل از حرارت‌دهی معمولی همواره دارای گروه هیدروکسیل می‌باشد.

پیک‌های حاضر در بسامد $2700-3000 \text{ cm}^{-1}$ جزء قوی‌ترین پیک‌های طیف نمونه نفت می‌باشند. دو پیک در این محدوده بسامد مشاهده می‌شوند. پیک در بسامد $2923 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ متناظر با پیوند نامتقارن C-H و پیک واقع در $2853 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ متناظر با پیوند متقارن C-H هستند که هر دو پیک مربوط به گروه عاملی متیلن می‌باشند. پیک واقع در بسامد $2953 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ مربوط با پیوند نامتقارن C-H است که در گروه عاملی متیل واقع شده باشد. این پیک تنها در دو نمونه نفت خام M3 و M2 مشاهده شد. عدم ظهور پیک مذکور در طیف نفت خام M1 نشان می‌دهد نمونه مذکور کمتر آلیفاتیکی بوده و ترکیبات پارافینی در آنها نسبت به دو نمونه دیگر کمتر است. در روش حرارت‌دهی معمولی نیز، شدت پیک‌های متناظر با ترکیبات آلیفاتیکی در نمونه C1 بیشتر بوده و در نمونه C3 کمینه است. در بازه $2700-2300 \text{ cm}^{-1}$ پیک S-H موجود در گروه عاملی تیول به چشم می‌خورد.

طیف FTIR نمونه نفت شیل استحصال شده از شیل نفتی در اثر تابش امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی در شکل‌های ۶ و ۷ قابل مشاهده هستند. در بازه $3000-3700 \text{ cm}^{-1}$ طیف نفت M3 سه پیک در بسامد 3694 cm^{-1} ، 3649 cm^{-1} و 3626 cm^{-1} به صورت واضح و مجاور هم قرار دارند. این سه پیک متناظر با گروه عاملی هیدروکسیل آزاد هستند که تحت پیوند هیدروژنی با ساختارهای مجاور قرار نگرفته‌اند و در نتیجه موقعیت آنها به سمت بسامدهای بیشتر شیفیت پیدا کرده است. حضور هیدروکسیل آزاد دو دلیل عمده دارد؛ دلیل اول غلظت پایین گروه عاملی هیدروکسیل در نمونه می‌باشد. دلیل دوم حضور ساختارهای دیگر در نفت خام است که در نقش پوشش عمل کرده و مانع از برهم‌کنش هیدروژنی مولکول‌ها می‌شوند. در نفت شیل M1 بر خلاف نفت شیل M3، در بازه $3000-3700 \text{ cm}^{-1}$ هیچ پیکی مشاهده نشد. بنابراین در نفت M1 برش‌های هیدروکسیل‌دار آسفالتین و رزین فراوانی کمتری دارند. در نفت M2 نیز در بسامد 3425 cm^{-1} پیک پهن با شدت متوسط حضور دارد که متناظر با پیوند گروه هیدروکسیلی^۱ می‌باشد. این پیک نسبت به نمونه مشابه در نمونه M3 پهن‌تر بوده و در بسامد کمتری ظاهر شده است. در بین نفت‌های حاصل از روش حرارت‌دهی معمولی، تنها در طیف

1. Bonded O-H stretching in Hydroxyl Group

در بسامد 1420 cm^{-1} متناظر با پیوند O-H است که دلیل پهن بودن پیک آن نسبت به حالت معمولی ادغام آن با دو پیک مجاور CH_2^{δ} و C-O^{δ} است. پیک واقع در بسامد 1166 cm^{-1} در طیف نفت خام M3 مربوط به پیوند C-O بوده و با توجه به بسامد وقوع آن نشان می دهد هیدروکسیل حاضر در این نمونه از نوع درجه سوم اشباع می باشد. دو پیک حاضر در بسامد 1079 cm^{-1} و 1032 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی سولفوکساید می باشند. با این تفاوت که پیک 1079 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی S=O است که در آن گوگرد به یک کربن آلیفاتیکی و یک کربن آروماتیکی متصل است. پیک 1032 cm^{-1} مربوط به S=O است که در آن گوگرد به دو اتم کربن اشباع متصل است. در نفت خام M1 دو پیک در بسامد 1454 cm^{-1} و 1648 cm^{-1} مشاهده می شوند که متناظر با حلقوی C-C^{δ} هستند و بیانگر نمونه غالباً آروماتیکی می باشد. در نمونه نفت M2 پیک بسیار پهن و شدید در بسامد 1455 cm^{-1} حضور دارد که متناظر با پیوند O-H می باشد که البته پهن بودن این پیک به دلیل ادغام آن با پیک های مجاور است. پیک موجود در بسامد 1159 cm^{-1} نیز مربوط به پیوند C-O^{δ} است.

در بازه $1000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ که اصطلاحاً ناحیه آروماتیکی نامیده می شود، در نمونه نفت M3 و C3 سه پیک با شدت متوسط مشاهده شدند که متناظر با گروه آروماتیکی^۱ هستند. ظهور همزمان سه پیک در این ناحیه نشان می دهد که آرایش غالب حلقه های آروماتیکی احتمالاً به فرم ترکیبات سه حلقه ای است. پیک حاضر در بسامد 694 cm^{-1} متناظر با پیوند های به سمت خارج از صفحه^۹ است. در چهار

حضور تیول به نفت خام قابلیت برقراری پیوند هیدروژنی می بخشد؛ اما از آنجایی که اختلاف الکترونگاتیوی گوگرد و هیدروژن زیاد نیست، پیوند S-H نسبت به پیوند O-H از ممان قطبی کمتری برخوردار بوده و در دسته پیوندهای نسبتاً قطبی طبقه بندی خواهد شد. در طیف هر سه نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی توسط امواج مایکروویو این پیک در بسامد $2518 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می شود که نشان می دهد پیوند S-H در هر سه نمونه حضور دارد. علاوه بر این پیک دیگری در بسامد 2626 cm^{-1} در طیف دو نمونه نفت خام M1 و M2 مشاهده شد که متناظر با پیوند سولفور و گروه بنزنی^۱ می باشد که احتمالاً به دلیل ساختار مولکولی، در حالت آزاد قرار دارند. پیک شارپ متناظر با پیوند گروه تیول^۲ نیز در بسامد 727 cm^{-1} در هر سه نمونه مشاهده شد. پیک متناظر با تیول در دو نمونه C1 و C2 نیز با شدت قابل ملاحظه ظاهر شدند؛ با این حال در نمونه C3 توسط پیک های مجاور پوشانده شدند. در ضمن شدت پیک های متناظر با ترکیبات گوگردار در نفت حاصل از تابش امواج مایکروویو با توان پایین بسیار قابل توجه می باشد. اما تابش امواج با توان بالاتر نقش گوگردزدا نیز خواهند داشت؛ چراکه در دو نمونه M2 و M3 شدت پیک به طور قابل ملاحظه کاهش یافته است.

بازه $2000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ تحت عنوان ناحیه اثر انگشتی شناخته می شود. پیک های ظاهر شده در سه نمونه نفت حاصل شده در این ناحیه تا حدود زیادی با هم تفاوت دارند. در نمونه M3، پیک در بسامد 1797 cm^{-1} مشاهده می شود. این پیک مربوط به پیوند گروه^۳ C=O است؛ با این تفاوت که C=O متعلق به گروه عاملی کتون نیست و درون گروه عاملی کربوکسیلیک اسید حضور دارد. این موضوع از طریق بسامد پیک قابل استنباط است. حضور هیدروکسیل در مجاورت C=O سبب شده تا اثر القایی بر روی پیوند سیگما تقویت شده و در نتیجه بسامد ظهور آن نسبت به کتون خالص افزایش یابد. پیک بسیار پهن و شدید

1. S-H Stretch in Benzene Thiols

2. C-S Stretch in Thiol

3. C=O Stretching Band

4. CH_2 Scissoring Vibration

5. C-O Stretching

6. C-C Ring Stretch

7. C-O Stretching

8. Aromatic C-H Out of Plane Bending Vibration

9. O-H out of Plane Bending

نمونه نمونه نفت C1، M2، M1 و C2 تنها یک پیک در بسامد 880 cm^{-1} مشاهده شد. طبق مطالعات پیشین، حضور یک پیک در ناحیه آروماتیکی در بازه $800-900\text{ cm}^{-1}$ نشانگر آرایش چهار حلقه ای ترکیبات آروماتیکی می باشد [۵۰].

نتیجه گیری

نرخ حرارت دهی یکی از فاکتورهای مهم در بحث افزایش مقدار تولید و ارتقاء کیفیت نفت-شیل تولیدی از شیل های نفتی می باشد. براساس نتایج به دست آمده از این مطالعه، پیرولیز شیل های نفتی با استفاده از امواج مایکروویو بازدهی بالاتری از نقطه نظر مقدار نفت-شیل تولیدی نسبت به پیرولیز با حرارت دهی معمولی دارد. در فرایند تولید نفت-شیل از شیل های نفتی، با افزایش نرخ حرارت دهی با استفاده از امواج مایکروویو، مقدار نفت-شیل ابتدا افزایش می یابد و سپس با افزایش بیشتر نرخ حرارت دهی روند کاهشی به خود می گیرد. در واقع در پیرولیز شیل های نفتی توسط امواج مایکروویو، یک نرخ حرارت دهی بهینه برای بیشترین مقدار تولید نفت شیل وجود دارد. در مورد پیرولیز شیل های نفتی با حرارت دهی معمولی نیز یک نرخ حرارت دهی بهینه وجود دارد، که در مورد این نمونه شیل های نفتی، با افزایش نرخ حرارت دهی، مقدار نفت-شیل تولیدی کاهش می یابد و ما در نرخ های حرارت دهی معمولی پایین، بیشترین میزان بازدهی نفت-شیل را از نقطه نظر مقدار تولید داریم. در بحث ارتقاء کیفیت نفت

شیل های تولیدی نیز با تغییرات نرخ حرارت دهی عملاً ترکیبات نفت شیل تولیدی تغییر می نماید. در نفت شیل های تولیدی با استفاده از حرارت دهی امواج مایکروویو، با افزایش نرخ حرارت دهی ترکیبات آسفالتینی و رزینی در مجموع روند کاهشی دارند و ترکیبات اشباع نیز در مجموع افزایش می یابند که نشان دهنده افزایش کیفیت نفت-شیل تولیدی با افزایش نرخ حرارت دهی می باشد. اما در نفت-شیل های تولیدی با استفاده از حرارت دهی معمولی با افزایش نرخ حرارت دهی، ترکیبات آسفالتینی تغییرات محسوسی ندارند و ترکیبات اشباع روند کاهشی پیدا می کنند و ترکیبات رزینی مقادیرشان افزایش می یابند. با افزایش نرخ حرارت دهی امواج مایکروویو مقدار عناصر سولفور و نیتروژن در نفت-شیلی کاهش می یابد و مقدار اکسیژن نیز ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد. در حالی که با افزایش نرخ حرارت دهی معمولی تنها سولفور موجود در نفت شیل کاهش می یابد و عناصر نیتروژن و اکسیژن افزایش می یابند. نفت شیل تولیدی با امواج مایکروویو در تمامی نرخ های حرارت دهی حاوی ترکیبات هیدروکسیلی است که در نفت شیل های تولیدی با حرارت دهی معمولی این ترکیبات مشاهده نمی شود. با افزایش نرخ حرارت دهی در امواج مایکروویو، گروه عاملی متیلن در نفت شیل بوجود می آید که نشان دهنده آلیفاتیک بودن و افزایش ترکیبات پارافینی در آن است. در حالی که در حرارت دهی معمولی عکس این حالت رخ می دهد.

مراجع

- [1]. Crawford, P., Biglarbigi, K., Dammer, A., & Knaus, E. (2008). Advances in world oil-shale production technologies. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, SPE-116570, doi.org/10.2118/116570-MS.
- [2]. Dyni, J. R. (2006). Geology and resources of some world oil-shale deposits, Oil Shale, Scientific Investigations Report 2005-5294, 1-47.
- [3]. Qian, J., Wang, J., & Li, S. (2003). Oil shale development in China, Oil Shale, 20(3; SUPP), 356-359, doi.org/10.1016/j.coal.2009.02.001.
- [4]. Speight, J. G. (2012). Shale oil production processes. Gulf Professional Publishing.
- [5]. Qian, Y., Yang, Q., Zhang, J., Zhou, H., & Yang, S. (2014). Development of an integrated oil shale refinery process with coal gasification for hydrogen production, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(51):

- 19970-19978, doi.org/10.1021/ie5024436.
- [6]. Lan, X., Luo, W., Song, Y., Zhou, J., & Zhang, Q. (2015). Effect of the temperature on the characteristics of retorting products obtained by yaojie oil shale pyrolysis, *Energy & Fuels*, 29(12): 7800-7806, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01645.
- [7]. Wang, Z., Deng, S., Gu, Q., Cui, X., Zhang, Y., Wang, H. (2014). Subcritical water extraction of Huadian oil shale under isothermal condition and pyrolysate analysis, *Energy & fuels*, 28(4): 2305-2313, doi.org/10.1021/ef5000062.
- [8]. Zhao, L., Yang, D., Kang, Z. Q., & Zhao, Y. S. (2015). Gas generation law of oil shale heated by superheated steam, *Journal of Taiyuan University of Technology*, 46(3): 323-326.
- [9]. Motasemi, F., & Afzal, M. T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317-330, doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.008.
- [10]. Mutyala, S., Fairbridge, C., Paré, J. J., Bélanger, J. M., Ng, S., & Hawkins, R. (2010). Microwave applications to oil sands and petroleum, A review, *Fuel Processing Technology*, 91(2): 127-135, doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.009.
- [11]. Chia-lun, J. H. (1979). Online measurements of the fast changing dielectric constant in oil shale due to high-power microwave heating, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 27(1): 38-43, doi:10.1109/TMTT.1979.1129555.
- [12]. Qing, W., Liang, Z., Jingru, B., Hongpeng, L., & Shaohua, L. (2011). The influence of microwave drying on physicochemical properties of liushuhe oil shale. *Oil Shale*, 28(1), doi: 10.3176/oil.2011.1.04.
- [13]. Meng, Y., Yan, Y., Jiang, P., Zhang, M., Oladejo, J., Wu, T., & Pang, C. H. (2020). Investigation on breakage behaviour of oil shale with high grinding resistance: A comparison between microwave and conventional thermal processing, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 107909, doi.org/10.1016/j.cep.2020.107909.
- [14]. Chen, J. H., Georgi, D., Liu, H. H., & Lai, B. (2015). Fracturing tight rocks by elevated pore-water pressure using microwaving and its applications, In *SPWLA 56th Annual Logging Symposium*, Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts.
- [15]. Jesch, R. L., McLaughlin, R. H. (1984). Dielectric measurements of oil shale as functions of temperature and frequency. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, (2): 99-105, doi: 10.1109/TGRS.1984.350600.
- [16]. Hakala, J. A., Stanchina, W., Soong, Y., & Hedges, S. (2011). Influence of frequency, grade, moisture and temperature on Green River oil shale dielectric properties and electromagnetic heating processes, *Fuel Processing Technology*, 92(1): 1-12, doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.08.016.
- [17]. Miller, R., Wang, F. D., DuBow, J., & Collins, F. (1978). Mechanical and thermal properties of oil shale at elevated temperatures, In *Proc. 11th Oil Shale Symposium*, Colorado School of Mines Press, Golden, 135-146.
- [18]. Rajeshwar, K., DuBow, J., & Thapar, R. (1980). Radio-frequency electrical properties of Green River oil shales, *Canadian Journal of Earth Sciences*, 17(9): 1315-1321, doi.org/10.1139/e80-138.
- [19]. Chanaa, M. B., Lallemand, M., Mokhlisse, A. (1994). Pyrolysis of Timahdit, Morocco, oil shales under microwave field. *Fuel*, 73(10), 1643-1649, doi.org/10.1016/0016-2361(94)90145-7.
- [20]. Ala, M. A., Kinghorn, R.R.F., & Rahman, M. (1980). Organic geochemistry and source rock characteristics of the Zagros Petroleum Province, Southwest Iran, *Journal of Petroleum Geology*, 3(1), 61-89, doi.org/10.1111/j.1747-5457.1980.tb01004.x.
- [21]. Shekarifard, A., Darybandeh, M., Rashidi, M., Hajian, M., & Roth, J. (2019). Petroleum geochemical properties of the oil shales from the Early Cretaceous Garau Formation, Qalikh, Zagros Mountains, Iran, *International Journal of Coal Geology*, 206, 1-18, doi.org/10.1016/j.coal.2019.03.005.
- [22]. Mahbobipour, H., Kamali, M.R., & Solgi, A. (2016). Organic geochemistry and petroleum potential of Early Cretaceous Garau Formation in central part of Lorestan zone, Northwest of Zagros, Iran, *Marine and Petroleum Geology*, 77, 991-1009, doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.05.004.
- [23]. Rasouli, A., Shekarifard, A., Jalali Farahani, F., Verşan K  k, M., Daryabandeh, M., & Rashidi, M. (2015). Occurrence of organic-rich deposits (Middle Jurassic to Lower Cretaceous) from Qalikh locality, Zagros Basin, South-West of Iran: a possible oil shale resource, *International Journal of Coal Geology*, 143, 34-42, doi.org/10.1016/j.coal.2015.03.010.
- [24]. Sarfi, M., Ghasemi-Nejad, E., Mahanipour, A., Yazdi-Moghadam, M., & Sharifi, M. (2014). Integrated biostratigraphy and geochemistry of the lower Cretaceous Radiolarian Flood Zone of the base of the Garau Formation, Northwest of Zagros Mountains, Iran, *Arabian Journal of Geosciences*, 8(9): 7245-7255.
- [25]. Williams, P. T., & Ahmad, N. (1999). Influence of process conditions on the pyrolysis of Pakistani oil shales, *Fuel*, 78(6): 653-662, doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00190-2.
- [26]. Liang, T., Zou, Y. R., Zhan, Z. W., Lin, X. H., & Shi, J. (2020). An evaluation of kerogen molecular structures during artificial maturation. *Fuel*, 265, 116979, doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116979.

- [27]. Huang, Y., Han, X., & Jiang, X. (2016). A tga-ms investigation of the effect of heating rate and mineral matrix on the pyrolysis of kerogen in oil shale. *Oil Shale*, 33(2): doi: 10.3176/oil.2016.2.03.
- [28]. Ishiwatari, M., Ishiwatari, R., Sakashita, H., Tatsumi, T., & Tominaga, H. O. (1991). Pyrolysis of chlorophyll a after preliminary heating at a moderate temperature: implications for the origin of prist-1-ene on kerogen pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 18(3-4), 207-218, doi.org/10.1016/0165-2370(91)87002-4.
- [29]. Campbell, J. H., Gallegos, G., & Gregg, M. (1980). Gas evolution during oil shale pyrolysis. 2. Kinetic and stoichiometric analysis. *Fuel*, 59(10), 727-732, doi.org/10.1016/0016-2361(80)90027-7.
- [30]. Wang, S., Liu, J., Jiang, X., Han, X., & Tong, J. (2013). Effect of heating rate on products yield and characteristics of non-condensable gases and shale oil obtained by retorting Dachengzi oil shale. *Oil Shale*, 30(1): 27, doi: 10.3176/oil.2013.1.04.
- [31]. Nazzari, J. M. (2002). Influence of heating rate on the pyrolysis of Jordan oil shale, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62(2): 225-238, doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00119-X.
- [32]. Ping'an, P., Yan, Q., Hui, Z., Dayong, L., Shanwen, Z., Fenggui, S., & Zheng, L. (2008). Kinetics of kerogen transformation by heating in closed system, *Marine Origin Petroleum Geology*, 2.
- [33]. Freund, H., & Kelemen, S. R. (1989). Low-temperature pyrolysis of Green River kerogen. *AAPG Bulletin*, 73(8): 1011-1017, doi.org/10.1306/44B4A2D5-170A-11D7-8645000102C1865D.
- [34]. Kobraei, M., Rabbani, A.R., & Taati, F. (2017). Source rock characteristics of the Early Cretaceous Garau and Gadvan formations in the western Zagros Basin-southwest Iran, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, doi.org/10.1007/s13202-017-0362-y.
- [35]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2018d). Characterization of the wax precipitation in Iranian crude oil based on Wax Appearance Temperature (WAT): Part 1. The influence of electromagnetic waves, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 161, 530-540, doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.012.
- [36]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2017a). The experimental investigation of effect of microwave and ultrasonic waves on the key characteristics of heavy crude oil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128, 92-101, doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.021.
- [37]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2017b). The experimental study of effect of microwave heating time on the heavy oil properties: Prospects for heavy oil upgrading, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128, 176-186, doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.012.
- [38]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., Naderi, H., & Hosseini, S. A. (2017c). Effect of microwave irradiation on wax and asphaltene content of heavy crude oil. In 79th EAGE conference and exhibition, 2017(1): 1-5, European Association of Geoscientists & Engineers, doi.org/10.3997/2214-4609.201700699.
- [39]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2018e). Heavy crude oil upgrading using nanoparticles by applying electromagnetic technique, *Fuel*, 232, 704-711, doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.023.
- [40]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2018f). The influence of electromagnetic waves on the gas condensate characterisation: experimental evaluation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 166, 568-576, doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.078.
- [41]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2018a). Experimental investigation of comparing electromagnetic and conventional heating effects on the unconventional oil (heavy oil) properties: Based on heating time and upgrading, *Fuel*, 228, 243-253, doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.141.
- [42]. Worner, H. K., & Burton, P. (1989). Pyrolysis of oil containing shale using microwave irradiation, *Australian Patent*, (32524/89).
- [43]. Taheri-Shakib, J., & Kantzas, A. (2021). A comprehensive review of microwave application on the oil shale: Prospects for shale oil production, *Fuel*, 305, 121519, doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121519.
- [44]. Bridges, J. E., Taflove, A., & Snow, R. H. (1978). Net energy recoveries for the in-situ dielectric heating of oil shale, In *Proc., 11th Oil Shale Symposium*, Golden, Colorado, 311-330.
- [45]. Baker-Jarvis, J., & Inguva, R. (1988). Dielectric heating of oil shales by monopoles and modified coaxial applicators, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 23(3), 160-170, doi.org/10.1080/08327823.1988.11688051.
- [46]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., Naderi, H. (2018g). Analysis of the asphaltene properties of heavy crude oil under ultrasonic and microwave irradiation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 171-180, doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.015.
- [47]. Reddy, B. R., Ashok, I., & Vinu, R. (2020). Preparation of carbon nanostructures from medium and high ash Indian coals via microwave-assisted pyrolysis, *Advanced Powder Technology*, 31(3): 1229-1240, doi.org/10.1016/j.appt.2019.12.017.
- [48]. Wang, C. C., Noble, R. D. (1983). Composition and kinetics of oil generation from non-isothermal oil shale retorting. *Fuel*, 62(5): 529-533, doi.org/10.1016/0016-2361(83)90221-1.

- [49]. Noble, R. D., Harris, H. G., & Tucker, W. F. (1981). Isothermal oil shale pyrolysis. 2. Kinetics of product formation and composition at various pressures, *Fuel*, 60(7): 573-576, doi.org/10.1016/0016-2361(81)90156-3.
- [50]. Zojaji, I., Esfandiarian, A., & Taheri-Shakib, J. (2021). Toward molecular characterization of asphaltene from different origins under different conditions by means of FT-IR spectroscopy, *Advances in Colloid and Interface Science*, 289, 102314, doi.org/10.1016/j.cis.2020.102314.

ارزیابی وضعیت آلودگی هیدروکربن‌های نفتی کل در رسوبات پیرامونی اکوسیستم‌های مرجانی (مطالعه موردی: تالاب بین‌المللی شیدور)

مهدی سلطانی، صابر قاسمی* و احسان کامرانی

گروه محیط زیست، مرکز تحقیقات محیط زیست دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۰۳

چکیده

تالاب‌ها به‌عنوان یکی از زیست‌گاه‌های غنی جهان و تلاقی‌دهنده زیست‌بوم‌های خشکی و دریا نقش مهمی در صیانت از آب، خاک، تنوع زیستی و تصفیه آب دارند. جزیره شیدور به‌دلیل اهمیت جزایر مرجانی به‌عنوان چهارمین تالاب بین‌المللی استان هرمزگان در خلیج فارس واقع شده است. تحقیق کنونی با هدف بررسی میزان آلودگی هیدروکربن‌های نفتی کل (TPHs) در رسوبات پیرامون اکوسیستم‌های مرجانی تالاب شیدور طی خردادماه ۱۴۰۱ انجام شد. براین اساس با توجه به مهم‌ترین مکان‌های پراکنش اکوسیستم‌های مرجانی تالاب، ۳ ایستگاه دریایی انتخاب و نمونه‌های رسوب از عمق حدود ۵-۳۰ cm بستر دریا توسط چنگک فولادی برداشت شد و در زمان جزر کامل جزیره نیز ۳ ایستگاه ساحلی انتخاب و نمونه‌های رسوب سواحل به‌صورت تصادفی توسط بیلچه جمع‌آوری و پس از انتقال به آزمایشگاه استخراج و اندازه‌گیری غلظت TPHs نمونه‌ها طبق دستورالعمل سنجش هیدروکربن‌های نفتی روش MOOPAM توسط دستگاه UVF برحسب میکروگرم بر گرم وزن خشک رسوب تعیین شد. نتایج به‌دست آمده از آنالیز بافت رسوبات نشان داد در رسوبات دریایی به‌ترتیب بیشترین تا کمترین درصد ذرات دانه‌ریز سیلت و رس در ایستگاه‌های سوم < دوم < اول و در رسوبات ساحلی اول < سوم < دوم مشاهده شد. همچنین محدوده تغییرات ذرات ماسه در رسوبات دریایی از ۵۷/۵٪ تا ۲۰۷/۵٪ و در رسوبات ساحلی از ۷۶/۵۶٪ تا ۶۸/۱۵٪ متغیر است. نتایج حاصله بیانگر پایین بودن غلظت TPHs از مقدار زمینه خطر زیست‌محیطی ($\mu\text{g/g}$) (۴) می‌باشد. به‌طور کلی دلیل حضور ترکیبات نفتی در این تالاب را می‌توان همجواری ۱/۵ km این زیست‌بوم طبیعی با جزیره لاوان که از مناطق مهم و چهارگانه عملیات نفتی خلیج فارس با تأسیسات عظیم پالایش، حمل و نقل و بارگیری و صدور نفت خام در ارتباط دانست. یافته‌های ارزیابی خطر زیست‌محیطی ناشی از آلودگی هیدروکربن‌های نفتی کل بر آبیان با استفاده از دستورالعمل‌های کیفیت رسوب و ضریب آلودگی نشان داد که در حال حاضر رسوبات محدوده مطالعاتی خوشبختانه فاقد هرگونه اثر بیولوژیکی نامطلوب بر زندگی موجودات آبی این منطقه است.

کلمات کلیدی: تالاب شیدور، آبسنگ‌های مرجانی، خلیج فارس، آلودگی محیط‌زیست، هیدروکربن‌های

نفتی کل (TPHs)

*مسئول مکاتبات

s.ghasemi@iau.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.5000.3230)

مقدمه

از میان انواع زیست‌بوم‌های طبیعی، تالاب‌ها به دلیل ایفای نقش در حفاظت از تنوع زیستی، کارکردهای طبیعی، اقتصادی و اجتماعی از ارزش بالایی برخوردار می‌باشند. تالاب‌ها جزء پرمولدترین و حاصل‌خیزترین زیست‌بوم‌های طبیعی زمین هستند [۱]، که نقش به‌سزایی در تنوع زیستی و معیشت انسان‌ها دارند [۲]، آن‌چنان‌که بیش از یک سوم جمعیت جهان در این مناطق به‌سر می‌برند و حدود ۹۰٪ از محصولات شیلاتی نیز از این مناطق در حال تأمین است [۳]. در حال حاضر این زیست‌بوم‌های دارای ارزش‌های اقتصادی، اجتماعی، تفریحی، زیباشناختی تحت فشارهای انسانی، گردشگری ناب‌خردانه، توسعه شهرنشینی، صنعتی شدن، تشدید کشاورزی و بهره‌برداری بیش از حد، حمل و نقل، ریزش و نشست مواد نفتی قرار گرفته‌اند که این امر عملکرد هیدرولوژیکی، اقتصادی و زیست‌محیطی تالاب‌ها را کاسته است [۴-۱۰ و ۱۱]. طبق تعریف کنوانسیون رامسر تالاب‌ها شامل نواحی علف‌زار تالابی، مانداب و تورب‌زارها^۱ به‌صورت طبیعی یا مصنوعی، دائمی یا موقت، دارای آب ساکن یا جاری شیرین، لب‌شور و شور و همچنین آن‌دسته از مناطق دریایی می‌باشند که عمق‌شان در هنگام جزر از شش متر تجاوز نکند [۱۲ و ۱۳] که بر همین اساس صخره‌های مرجانی و غارها نیز در این تعریف گنجانده می‌شوند [۱۴]. نقش آب‌سنگ‌های مرجانی در گردشگری، تأمین غذا، ارائه محصولات طبیعی و غیره برای بشر به اثبات رسیده است [۱۵] و از طرفی، یک زیست‌گاه امن برای جانداران آبی است. این زیست‌بوم بسیار غنی که نقش پررنگی در حفاظت از سواحل مرجانی داشته، امروزه جزء حساس‌ترین اکوسیستم‌ها نسبت به آلاینده‌های دریایی می‌باشد. اثرات سوء این آلاینده‌ها، تالاب‌ها را در زمره آسیب‌پذیرترین منابع محیط‌زیست جهانی قرار داده، که در سال‌های اخیر افزایش فعالیت‌های صنعتی و

مداخلات انسانی منجر به تخریب سطح عظیمی از تالاب‌ها و کاهش تنوع زیستی در آن‌ها شده است [۱۴ و ۱۶]. گرمایش جهانی، توسعه مدیریت نشده دریا- ساحل، تخریب زیست‌گاه، بالا رفتن اسیدیته و کاهش کیفیت آب، افزایش فعالیت‌های ماهی‌گیری، شکار بی‌رویه، شیوع بیماری، آلودگی و غیره از مهم‌ترین عوامل کاهش وسعت صخره‌های مرجانی هستند [۱۷ و ۱۸]. سلامت اکوسیستم‌های مرجانی با پارامترهایی هم‌چون شوری، دما و اکسیژن محلول آب همراه با کیفیت رسوبات ارزیابی می‌شود [۱۹]. نوع ساختار رسوبات مکانی مناسب برای تجمع انواع آلاینده‌های آلی، به‌ویژه هیدروکربن‌های نفتی کل (TPHs)^۲ است [۲۰]. طبق برآوردها سالیانه حدود ۴/۶۳ میلیون تن نفت خام به طرق مختلف به دریاها تخلیه می‌گردد [۲۱] که با توجه به سمیت، انحلال‌پذیری و آب‌گریزی هیدروکربن‌های نفتی، توانایی بالایی جهت تجمع در رسوبات و زنجیره غذایی دارند [۲۲ و ۲۳]. تأثیر عوامل انسانی در ورود آلاینده‌ها از منابع نقطه‌ای و غیر نقطه‌ای بالادست به دریاها در حال حاضر از ظرفیت‌های فعلی بیشتر اکوسیستم‌های ساحلی برای سازگاری فراتر رفته است که ادامه این روند می‌تواند آلودگی شدید محیطی و تخریب محیط زیست این مناطق را به‌دنبال داشته باشد [۲۴، ۲۵ و ۲۶]. آلودگی رسوبات به TPHs در حال حاضر یکی دیگر از منابع تأثیرگذار در سلامت اکوسیستم‌های مرجانی به‌شمار رفته که این آلاینده‌ها پس از تجمع در رسوبات، توانایی مجدد بازیافت به آب را دارند [۲۷، ۲۸ و ۲۹]. بدین ترتیب ارزیابی ریسک آلودگی رسوبات در زیست‌بوم‌های حساس ساحلی هم‌چون آب‌سنگ‌های مرجانی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. اجرا و پایش کنوانسیون‌های بین‌المللی حفاظت از محیط‌زیست دریایی نظیر آب توازن کشتی‌ها، مارپول، سیستم‌های مضر ضدخزه

1. Peatland

2. Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs)

و منطقه‌ای کویت می‌تواند در پیش‌گیری از آلودگی نفتی اکوسیستم‌های مرجانی کمک شایانی کند. امروزه یک نمونه بارز از انطباق آبزیان را در صخره‌های مرجانی خلیج فارس می‌توان مشاهده نمود. عمده آبرنگ‌های مرجانی این دریای نیمه بسته به صورت تکه‌تکه^۱ و حاشیه‌ای^۲ است [۳۰] و با نزدیک شدن به سواحل درصد پوشش و تنوع گونه‌ای مرجانی کاهش یافته، که بنا بر تحقیقات نشان داده شده است در حد آستانه شرایط محیطی، بقای مرجان‌ها محدود می‌شود [۳۱]. تأثیر عوامل و فعالیت‌های بشری مانند حمل و نقل دریایی نفت خام و مشتقات آن، تأسیسات اکتشاف و استخراج نفت، گاز و میعانات آن و توسعه روزافزون و نامتوازن شهرهای ساحلی، آبرنگ‌های مرجانی خلیج فارس را در معرض نابودی قرار داده و همچنین از وسعت آن‌ها نیز کاسته است [۳۲]. وجود شرایط خاصی هم‌چون درجه حرارت و شوری بسیار زیاد، کدورت بالا، عمق کم و حضور آلاینده‌های مختلف زیست‌محیطی مانند TPHs، اکوسیستم خلیج فارس این محیط آبی حساس زیست‌محیطی را به شدت تحت تأثیر اثرات سوء ناشی از این آلاینده‌های دریایی قرار داده است. در این راستا، محققین متعددی به بررسی آلودگی هیدروکربن‌های نفتی در خلیج فارس پرداخته‌اند. سید هشتروندی و همکاران [۳۳] مشاهده غلظت‌های هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی^۳ به میزان ۲۳-۹۴ ng/g در رسوبات و ۳۳-۱۲۳ ng/g در مرجان *Acropora downingi* را ناشی از احتراق ترکیبات نفتی ارزیابی نمودند. در مطالعات میکروکیلی و حاجی زاده ذاکر [۳۴] نیز منشاء TPHs بالاتر تا میزان ۵۶۲۴ µg/g در رسوبات ساحلی نزدیک به پایانه‌های نفتی جزیره خارک در مقایسه با غلظت‌های جزئی‌تر در مناطق دورتر از تأسیسات نفتی این جزیره را سوخت‌های فسیلی دانستند. در خلیج فارس بالغ بر ۲۰۰ جزیره وجود دارد [۳۵] که عدم شناخت صحیح از پتانسیل‌های منطقه در اشکال مختلف توسعه، رسوبات، جزایر و

اکوسیستم‌های آبی این خلیج را تحت تأثیر اثرات سوء آلاینده‌های نفتی قرار داده است [۳۳]. تالاب بین‌المللی و منطقه حفاظت شده آبرنگ‌های مرجانی شیدور، به دلیل نزدیکی و همجواری با تأسیسات نفتی جزیره لاوان و همچنین تردد رو به افزایش قایق‌های صیادی و گردشگری در معرض آلودگی‌های مختلف از جمله آلودگی نفتی قرار دارد. با توجه به آن‌که تاکنون مطالعاتی درباره میزان آلودگی نفتی همزمان رسوبات ساحلی و دریایی این جزیره غیرمسکونی انجام نشده است؛ از این‌رو هدف پژوهش کنونی بررسی هیدروکربن‌های نفتی کل (TPHs) در رسوبات پیرامونی تالاب بین‌المللی شیدور و همچنین ارزیابی شدت و خطر زیست‌محیطی آلودگی ناشی از حضور این آلاینده در رسوبات ساحلی و دریایی این جزیره مرجانی واقع در شمال خلیج فارس است.

مواد و روش‌ها محدوده مطالعاتی

محدوده مطالعاتی تحقیق جزیره شیدور می‌باشد. جزیره شیدور در فاصله حدود ۱/۵ km شرق جزیره لاوان (یکی از مناطق مهم عملیات نفتی کشور و دارای تأسیسات عظیم پالایش و صادرات نفت خام در خلیج فارس) و در ۱۷۰ km شهرستان بندرلنگه واقع شده است. این منطقه به دلیل اهمیت جزایر مرجانی با وسعت ۸۷۰ هکتار به عنوان چهارمین تالاب بین‌المللی استان هرمزگان در کنوانسیون رامسر به ثبت رسیده است و ۹۸ هکتار آن (بخش خشکی) نیز به عنوان پناهگاه حیات وحش (پرندگان، لاک‌پشت‌های دریایی، ماهی‌ها و دلفین‌ها) مورد حفاظت قرار دارد. سواحل این جزیره محیط مناسبی برای تخم‌گذاری لاک‌پشت دریایی منقار عقابی محسوب می‌گردد.

1. Patch Reef
2. Fringing Reef
3. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

در آزمایشگاه ۳ شبانه‌روز در دمای تقریباً ۱۵ °C نگهداری شدند و به‌منظور استخراج و اندازه‌گیری غلظت TPHs نمونه‌ها مطابق دستورالعمل سنجش هیدروکربن‌های نفتی روش MOOPAM در ابتدا به میزان ۲۰ g از نمونه‌هایی که توسط خشک‌کن انجمادی^۴ تحت خلاء و برودت ۵۰ °C- خشک شده را به‌کمک هاون چینی همگن و در ویال دستگاه میکروویو قرار داده و به آن‌ها ۴۰ mL حلال‌های هگزان نرمال و دی کلرومتان (نسبت ۱ : ۱) نیز اضافه گردید. پس از قرار دادن درپوش و روپوش مخصوص، ظروف نمونه‌ها برای قرار گرفتن در دستگاه میکروویو آماده شدند. در گام بعدی، نمونه‌های آماده‌سازی شده را درون دستگاه قرار داده و با استفاده از LCD مخصوص دستگاه، برنامه مورد نیاز برای انجام مرحله استخراج به‌دستگاه داده شد. مشخصات دستگاه برای استخراج هیدروکربن‌های نفتی از نمونه‌های رسوبات به‌شرح زیر است :

- ← قدرت میکروویو ۱۲۰۰ W
 - ← افزایش دما تا ۱۱۵ °C در ۱۰ min
 - ← ادامه استخراج در دمای ۱۱۵ °C در ۲۰ min
- پس از سرد شدن کامل نمونه‌ها و رسیدن به دمای محیط، آن‌ها را از کاغذ صافی عبور داده و درون ظروف شیشه‌ای ریخته شد. رسوبات باقی‌مانده در ویال با ۱۰ mL هگزان شستشو و سپس به ظروف شیشه‌ای منتقل گردید.

از طرفی این تالاب توسط مؤسسه بین‌المللی حیات پرندگان به‌عنوان یکی از مناطق مهم تجمع پرندگان (IBAs)^۱ شناخته شده است. همچنین این جزیره در فهرست مهم‌ترین آبسنگ‌های مرجانی اتحادیه جهانی حفاظت از طبیعت (IUCN)^۲ نیز ثبت شده است [۳۶]. عمده آبسنگ‌های مرجانی جزیره شیدور را مرجان‌های حاشیه‌ای تشکیل داده‌اند [۳۷].

روش کار

پس از بازدید میدانی از منطقه مطالعاتی و طی عملیات غواصی، ۳ ایستگاه دریایی در مهم‌ترین مکان‌های پراکنش اکوسیستم‌های مرجانی (اعماق کمتر از ۶ m) تالاب بین‌المللی شیدور به‌صورت تصادفی انتخاب و مختصات آن‌ها توسط GPS تعیین، ثبت و از الگوی ترانسکت برای نمونه‌برداری تصادفی استفاده گردید **جدول ۱** و در ادامه از عمق حدود ۵-۰ cm بستر با ۳ تکرار نمونه‌های رسوب توسط چنگک فولادی ضدزنگ ون‌وین^۳ از هر ایستگاه دریایی جمع‌آوری شدند. سپس در زمان جزر کامل جزیره ۳ ایستگاه در سواحل جزیره شیدور به‌طور تصادفی انتخاب شد و توسط یک بیلچه استیل نمونه‌های رسوب ساحل نیز با ۳ تکرار و با استفاده از یک کوادرات ۲۰×۲۰ cm^۲ از عمق حدود ۵-۰ cm برداشت و در ظروف آلومینیومی نگهداری و توسط یخدان به آزمایشگاه اداره کل حفاظت محیط‌زیست استان هرمزگان منتقل شدند. نمونه‌های موجود

جدول ۱ مختصات ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات دریایی و ساحلی منطقه مورد مطالعه*

محدوده مطالعاتی	ایستگاه	رسوبات دریایی		رسوبات ساحلی		توضیحات
		UTM		UTM		
		Y	X	Y	X	
جزیره شیدور	۱ ^A	۷۳۹۶۶۷	۲۹۶۶۱۶۹	۷۳۹۹۷۱	۲۹۶۵۸۹۳	گردشگری ساحلی و دریایی، صیادی و غواصی
	۲ ^B	۷۴۰۳۲۲	۲۹۶۵۳۶۴	۷۴۰۱۶۹	۲۹۶۵۲۳۰	
	۳ ^C	۷۳۸۸۴۸	۲۹۶۴۷۳۱	۷۳۹۳۰۰	۲۹۶۵۳۵۱	

* عمق نمونه‌برداری از رسوبات دریایی در ایستگاه‌ها (A) : ۱۶۰ cm، B : ۲۰۰ cm و C : ۴۵۰ cm

1. Important Bird and Biodiversity Areas (IBAs)

2. The International Union for Conservation of Nature (IUCN)

3. Van Veen Grab

4. Freeze Dryer

دانه‌بندی انجام شود. در مرحله بعد الک‌ها را از روی لرزاننده الک جدا و مقدار رسوبات باقی‌مانده داخل هر الک را توزین نموده و در نهایت درصد انواع رسوبات مشخص شد. کلیه آنالیزهای ذکر شده در بالا برای هر نمونه به‌صورت سه بار تکرار صورت گرفت [۳۸]. شکل ۱ محدوده مطالعاتی و ایستگاه‌های نمونه‌برداری پژوهش حاضر را نشان می‌دهد.

ارزیابی شدت آلودگی در رسوبات

به‌منظور ارزیابی شدت و خطر زیست‌محیطی جهت بررسی اثرات بیولوژیکی نامطلوب و یا درجه سمیت رسوبات به آلاینده‌های نفتی از دو شاخص دستورالعمل‌های استانداردهای کیفیت رسوب^۳ و ضریب آلودگی^۴ در این مطالعه استفاده شد. برای ارزیابی کیفیت رسوب با استفاده از رابطه ۱، ارتباط بین غلظت آلاینده در نمونه رسوب و اثرات بیولوژیکی نامطلوب بررسی شد.

$$PEL_q = \left(\frac{C}{P} \right) \quad (1)$$

در رابطه ۱، PEL_q بیانگر مقدار سمیت هیدروکربن‌های نفتی، C نشان‌دهنده غلظت هیدروکربن‌های نفتی موجود در نمونه‌های رسوبی ($\mu\text{g/g}$) و P نیز بیانگر مقدار PEL برحسب $\mu\text{g/g}$ است. رابطه فوق براساس مقادیر مشخصی از دامنه اثر کم یا حد تأثیر آستانه (TEL) و دامنه اثر متوسط و یا حد اثرات احتمالی (PEL) است. TEL غلظت آلاینده با یک اثر نسبتاً پایین در جوامع زیستی و PEL بیانگر غلظت آلاینده با اثرات سمی می‌باشد [۳۹]. لانگ و همکاران [۴۰] میزان هیدروکربن‌های نفتی کل را در رسوبات خلیج فارس به چهار دسته تقسیم نمودند. در این تقسیم‌بندی مقادیر TPHs کمتر از $10 \mu\text{g/g}$ به‌عنوان زمینه طبیعی (TEL) و مقادیر بالاتر از $500 \mu\text{g/g}$ به‌عنوان PEL در نظر گرفته شد.

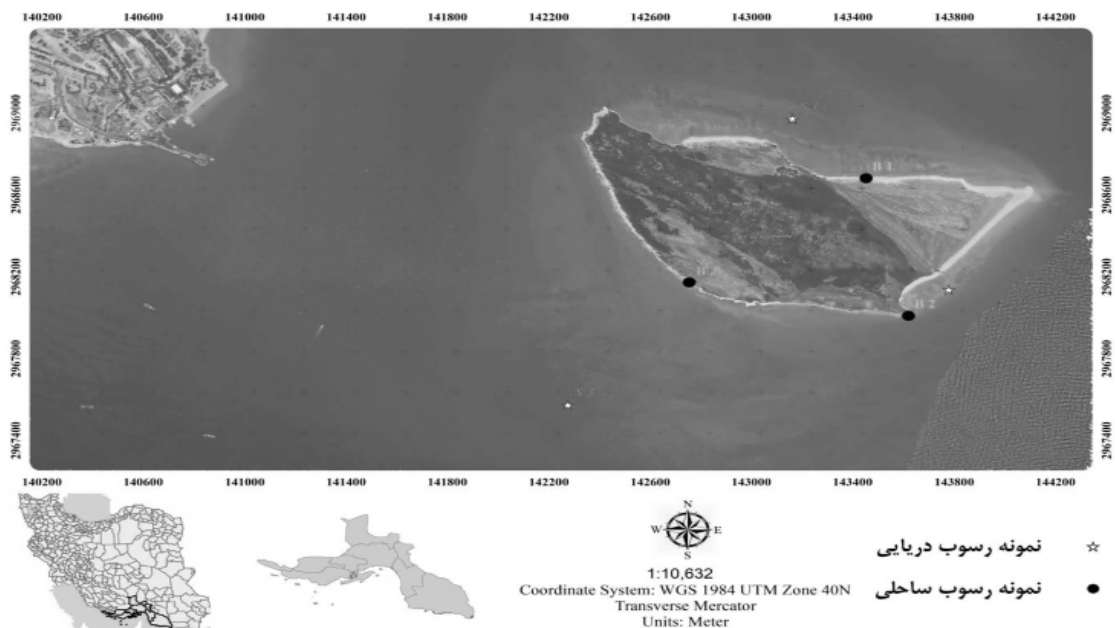
برای ممانعت از تبخیر حلال‌های مورد استفاده، نمونه‌ها تا انجام مراحل بعدی اندازه‌گیری، در دمای 3°C نگهداری شدند. در مرحله بعد نمونه استخراج شده با دستگاه تبخیرکننده گردشی^۱ تا حجم 15 mL تغلیظ گردید و در نهایت نمونه تغلیظ شده توسط جریان ملایمی از گاز نیتروژن خشک و تمیز با درجه خلوص $(99/99\%)$ ، به حجم 2 mL رسانده شد. لازم است دستگاه تبخیرکننده گردشی با دور 30 rpm تنظیم و دمای حمام نیز بیش از 30°C نباشد. در این مرحله (اندازه‌گیری) جهت سنجش عملکرد ارزیابی دستگاه مورد استفاده و همچنین کنترل کیفیت (بهبود درصد استخراج)، ابتدا به‌دستگاه غلظت‌های مختلفی از محلول استاندارد (محلول کرایزن) داده شد که دستگاه این میزان جذب را با رسم یک منحنی کالیبراسیون نشان داد و سپس غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل توسط دستگاه فلوروسانس اشعه ماورای بنفش^۲ با طول موج 310 nm و طول موج انتشار 360 nm با ۲ بار تکرار برحسب واحد نانوگرم بر میلی‌لیتر (ppb) قرائت و در نهایت مقدار آن برحسب میکروگرم بر گرم ($\mu\text{g/g}$) وزن خشک رسوب محاسبه شد [۳۸]. در پژوهش حاضر درصد خطای کلیه آنالیزهای صورت گرفته برای هر نمونه در سطح معناداری 95% محاسبه گردید. در ادامه کارهای آزمایشگاهی از سری الک‌های با مش ۱۰، ۱۴، ۱۸، ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۷۰ و ۲۳۰ به‌منظور تعیین دانه‌بندی رسوبات دریایی و ساحلی استفاده شد. برای این کار در ابتدا مقداری از نمونه رسوب داخل ظرف استوانه‌ای 500 cc قرار داده شد و سپس برای از بین بردن ماده آلی مقداری آب اکسیژنه به آن افزودیم. در مرحله بعد ظرف استوانه‌ای به‌مدت 48 h داخل آون با دمای 70°C جهت خشک شدن قرار داده شد. پس از آن رسوب را وزن کرده و داخل الک‌هایی که بر روی هم از بالا به پایین روی دستگاه لرزاننده قرار گرفته‌اند به‌مدت 15 min ریخته شده تا توسط لرزش‌های صورت گرفته جداسازی و عمل

1. Rotary Evaporator

2. Ultraviolet Fluorescence Spectroscopy (UVF)

3. Sediment Quality Guidelines (SQGs)

4. Contamination Factor (C_p)



شکل ۱ محدوده مطالعاتی

براین اساس و طبق تعریف کنوانسیون رامسر محدوده مطالعاتی رسوبات دریایی نیز جزء تالابها در نظر گرفته شد [۱۳].

بافت نمونه‌های رسوب

از جمله پارامترهایی که در تمرکز و انباشت آلاینده‌ها نقش داشته، نوع بافت رسوبات است. معمولاً پس از آن که ترکیبات نفتی به ذرات رسوبی می‌چسبند، رسوب‌گذاری پدید می‌آید. با توجه به این که مناطق کم‌عمق ساحلی عموماً مملو از مواد معلق‌اند، به همین دلیل شرایط رسوب‌گذاری برای ترکیبات نفتی مطلوب است [۲۰ و ۴۲]. در جدول ۴ نتایج دانه‌بندی رسوبات دریایی و ساحلی تالاب بین‌المللی شیدور آورده شده است. نتایج میانگین روند تغییرات از بیشترین تا کمترین درصد ذرات دانه‌ریز سیلت و رس بافت تشکیل‌دهنده رسوبات دریایی به ترتیب در ایستگاه‌های سوم < دوم < اول و این محدوده برای ذرات ماسه از ۵۱/۵۷٪ تا ۵۲/۰۷٪ متغیر بود. بیشترین میانگین درصد سیلت و رس بافت تشکیل‌دهنده رسوبات ساحلی در ایستگاه اول به میزان ۴۳/۲۴٪ و کمترین آن نیز در ایستگاه شماره دو با ۳۱/۸۵٪ است.

براساس این ضریب منظمی تهرانی و همکاران [۳۹]، درجه‌بندی اثرات زیستی TPHs در رسوبات را برای آزمون مطابق جدول ۲ ارائه نمودند. سپس ضریب آلودگی رسوبات با استفاده از رابطه ۲ به منظور بررسی آلودگی محیط‌زیست نسبت به یک ماده آلاینده خاص محاسبه شد [۴۱].

$$C_f = \left(\frac{C_{0-1}}{C_n} \right) \quad (2)$$

در رابطه بالا C_f بیانگر ضریب آلودگی، C_{0-1} نشان‌دهنده میانگین غلظت TPHs در نمونه‌های رسوبی ($\mu\text{g/g}$) و C_n غلظت TPHs در رسوبات طبیعی ($\mu\text{g/g}$) است. براساس رابطه ۲، درجه آلودگی به ۴ گروه تقسیم‌بندی می‌شود (جدول ۳): تجزیه و تحلیل‌های آماری تحقیق حاضر با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۲ و ترسیم نمودارها نیز با نرم‌افزار Excel صورت گرفت.

نتایج و بحث

از آنجایی که عمق آب نمونه‌برداری پژوهش حاضر در رسوبات دریایی محدوده پراکنش آبسنگ‌های مرجانی جزیره شیدور در کمتر از ۶ m قرار داشته،

جدول ۲ رده بندی اثر سمیت هیدروکربن های نفتی بر موجودات آبی [۹۳]

PEL_q	$PEL_q < 0/1$	$0/1 < PEL_q < 0/5$	$0/5 < PEL_q < 1/5$	$PEL_q > 1/5$
شدت اثر نامطلوب	بدون اثر	کم	متوسط	شدید

جدول ۳ رده بندی درجه آلودگی هیدروکربن های نفتی براساس ضریب آلودگی [۱۴]

C_f	$C_f < 1$	$1 \leq C_f < 3$	$3 \leq C_f < 6$	$C_f > 6$
درجه آلودگی	کم	متوسط	قابل توجه	زیاد

جدول ۴ مقادیر میانگین دانه بندی در نمونه های مطالعاتی

رسوبات ساحلی			رسوبات دریایی			محدوده مطالعاتی
سیلت+رس (%)	ماسه (%)	ایستگاه	سیلت+رس (%)	ماسه (%)	ایستگاه	
۴۳/۲۴	۵۶/۷۶	۱	۴۷/۹۳	۵۲/۰۷	۱	جزیره شیدور
۳۱/۸۵	۶۸/۱۵	۲	۴۷/۹۸	۵۲/۰۲	۲	
۳۸/۰۱	۶۱/۹۹	۳	۴۸/۴۳	۵۱/۵۷	۳	
۳۷/۷۰	۶۲/۳۰	میانگین	۴۸/۱۱	۵۱/۸۹	میانگین	

شماره دو به میزان $0/28 \mu g/g$ اندازه گیری شد. همچنین در رسوبات ساحلی نیز محدوده میانگین هیدروکربن های نفتی کل از بیشترین تا کمترین غلظت به ترتیب در ایستگاه های دوم < اول < سوم مشاهده شد. لازم به ذکر است در پژوهش حاضر به دلیل آن که در جزیره خالی از سکنه شیدور منبع مهم و تأثیرگذاری جهت ورودی و محاسبه میزان کل ماده آلی (TOM) محیط های آبی پیرامونی مشاهده و گزارش نشده است، از بررسی نقش و تأثیر آن در رسوبات محدوده مطالعاتی صرف نظر شد. در شکل های ۲ و ۳ مقادیر TPH در رسوبات دریایی و ساحلی نشان داده شده است.

همبستگی داده ها

به منظور تعیین رابطه آماری غلظت هیدروکربن های نفتی کل و دانه بندی رسوبات از روش همبستگی پیرسون استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون همبستگی نشان داد که بین TPHs موجود در رسوبات دریایی و ساحلی با نوع بافت رسوبات (اندازه ذرات رسوبی) ارتباط معناداری وجود ندارد.

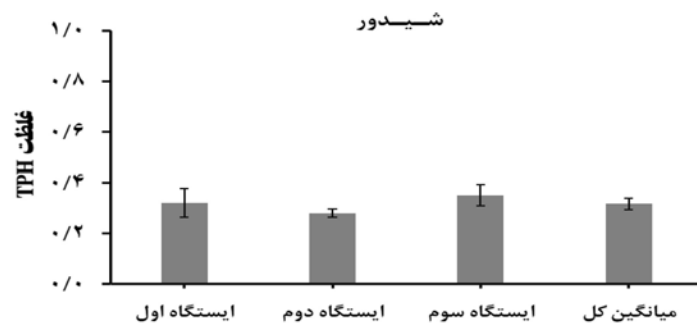
همچنین برای درصد ذرات تشکیل دهنده ماسه میانگین این تغییرات از بیشترین تا کمترین میزان آن به ترتیب در ایستگاه های دوم < سوم < اول است. با توجه به بستر صخره ای - شنی [۳۶] و عمق کم آب در ایستگاه های نمونه برداری اول (۱۶۰ cm)، دوم (۲۰۰ cm) و سوم (۴۵۰ cm) از رسوبات دریایی پیرامون آبسنگ های مرجانی، وجود تفاوت های مشاهده شده در میانگین دانه بندی رسوبات دریایی تالاب توجیه پذیر است. از طرفی نوع دانه بندی رسوبات دریایی کم عمق جزیره در محدوده مطالعاتی را می توان برگرفته از آبشویی بافت ماسه ای و رسوبات ساحلی آن دانست که با نوع بافت رسوبات معرفی شده این تالاب توسط عسکری حصنی و همکاران [۳۶] نیز همخوانی دارد.

غلظت هیدروکربن های نفتی کل در رسوب

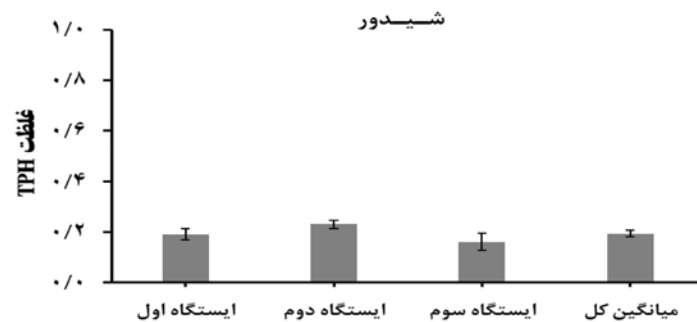
نتایج حاصل از غلظت TPHs موجود در رسوبات دریایی و ساحلی در جدول ۵ آورده شده است. نتایج بیانگر آن بود که بیشترین میانگین غلظت TPHs در رسوبات دریایی ایستگاه شماره سه به میزان $0/35 \mu g/g$ و کمترین میانگین غلظت در ایستگاه

جدول ۵ مقادیر میانگین \pm انحراف معیار هیدروکربن‌های نفتی کل در نمونه‌های مطالعاتی

رسوبات دریایی		رسوبات ساحلی		محدوده مطالعاتی
ایستگاه	غلظت TPH ($\mu\text{g/g}$)	ایستگاه	غلظت TPH ($\mu\text{g/g}$)	
۱	0.32 ± 0.10	۱	0.19 ± 0.04	جزیره شیدور
۲	0.28 ± 0.03	۲	0.23 ± 0.03	
۳	0.35 ± 0.07	۳	0.16 ± 0.06	
میانگین کل (n=9)	0.32 ± 0.07	میانگین کل (n=9)	0.19 ± 0.04	



شکل ۲ مقادیر غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل در رسوبات دریایی محدوده مورد مطالعه



شکل ۳ مقادیر غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل در رسوبات ساحلی محدوده مورد مطالعه

(شکل‌های ۴ و ۵).

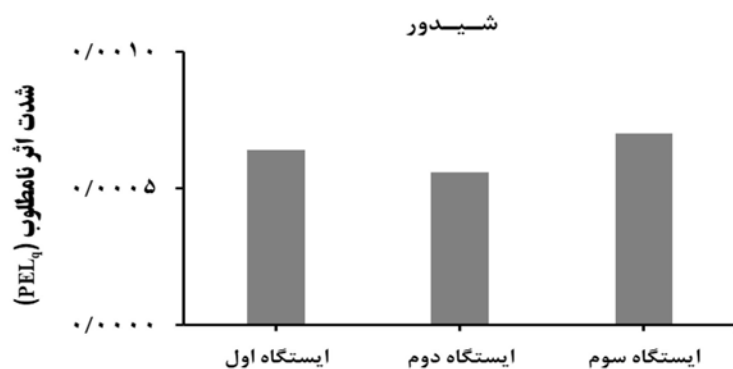
ضریب آلودگی

با توجه به محاسبات صورت گرفته طبق رابطه ۲ و جدول ۳ درجه آلودگی در کلیه رسوبات ایستگاه‌های دریایی و ساحلی تالاب مورد مطالعه در رده آلودگی کم قرار دارد (شکل‌های ۶ و ۷). مقایسه نتایج میانگین TPH در رسوبات مورد مطالعه با میانگین خلیج فارس و جهان گولدربرگ [۴۳] در مطالعات خود غلظت TPHs در رسوبات دریایی را مطابق جدول ۶ به گروه‌های زیر تقسیم‌بندی نمود.

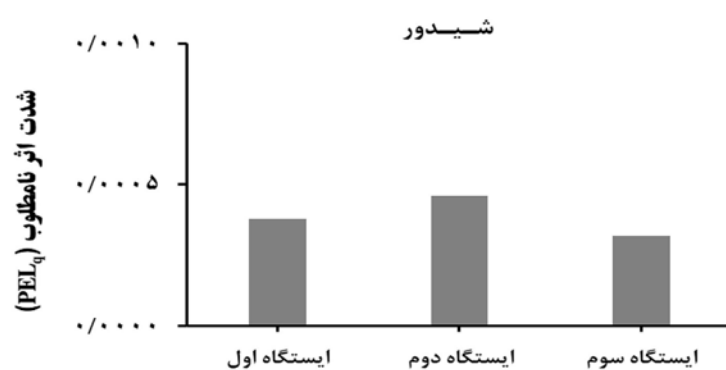
در ادامه بررسی‌ها به منظور ارزیابی آلودگی نفتی رسوبات از شاخص‌های دستورالعمل کیفیت رسوب و ضریب آلودگی استفاده شد.

دستورالعمل‌های استاندارد کیفیت رسوبات

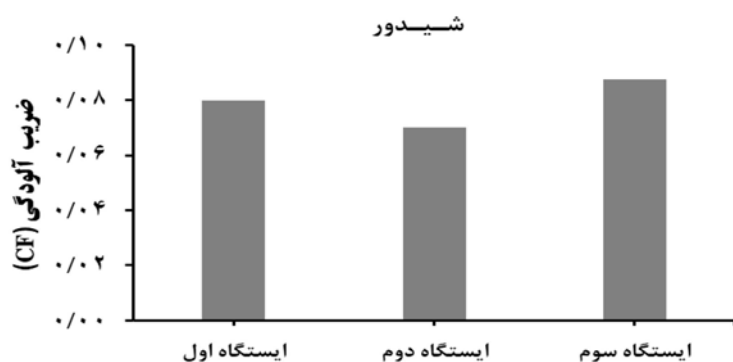
بر طبق محاسبات انجام گرفته، به منظور ارزیابی کیفیت رسوبات و اثرات بیولوژیک هیدروکربن‌های نفتی کل روی موجودات آبزی مقدار $500 \mu\text{g/g}$ در رابطه ۱ به عنوان PEL در نظر گرفته شد، که براساس جدول ۲ غلظت TPH در تمام رسوبات ایستگاه‌های محدوده مورد مطالعه فاقد هرگونه اثرات نامطلوب بیولوژیکی بر زندگی آبزیان است



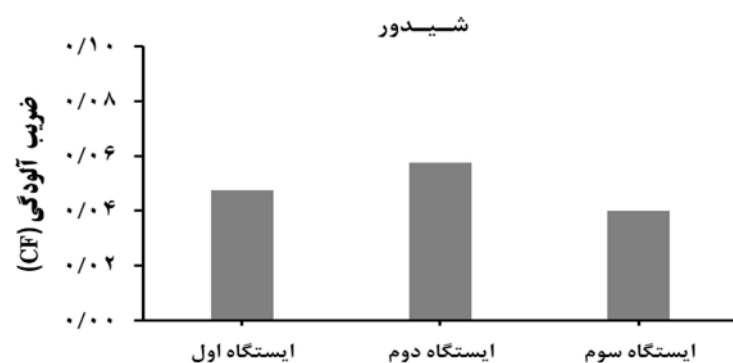
شکل ۴ نتایج حاصل از ارزیابی کیفیت رسوبات دریایی به TPHs در محدوده مورد مطالعه



شکل ۵ نتایج حاصل از ارزیابی کیفیت رسوبات ساحلی به TPHs در محدوده مورد مطالعه



شکل ۶ نتایج حاصل از ضریب آلودگی رسوبات دریایی به هیدروکربن‌های نفتی کل در محدوده مورد مطالعه



شکل ۷ نتایج حاصل از ضریب آلودگی رسوبات ساحلی به هیدروکربن‌های نفتی کل در محدوده مورد مطالعه

جدول ۶ تقسیم‌بندی مناطق براساس غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل [۳۴]

مقادیر TPH ($\mu\text{g/g}$)	وضعیت رسوبات
۱ - ۴	رسوبات اقیانوسی غیر آلوده
< ۱۰۰	رسوبات ساحلی با آلودگی متوسط
> ۱۲۰۰۰	رسوبات خیلی آلوده

بر طبق تقسیم‌بندی دیگری که توسط کامندیتور و استیوز [۴۵] ارائه شد، شدت آلودگی رسوبات مناطق ساحلی به TPHs به سه گروه تقسیم‌بندی شدند (جدول ۹). براساس دسته‌بندی‌های صورت گرفته توسط کامندیتور و استیوز [۴۵]، در حال حاضر شدت آلودگی به TPHs در تمامی ایستگاه‌های رسوبات ساحلی تالاب بین‌المللی شیدور از آلودگی کمی برخوردار است (جدول ۱۰). نتایج به‌دست آمده از پژوهش حاضر و مقایسه آن‌ها با تقسیم‌بندی‌های صورت گرفته در مطالعات گولدبرگ [۴۳] مسعود و همکاران [۴۴]، کامندیتور و استیوز [۴۵] و بررسی‌های میکروکیلی و حاجی زاده ذاکر [۳۴] همخوانی دارد.

جدول ۹ دسته‌بندی رسوبات مناطق ساحلی به آلودگی هیدروکربن‌های نفتی کل [۴۵]

شدت آلودگی	میزان TPH ($\mu\text{g/g}$)
کم	$\text{TPH} > 10$
کم تا متوسط	$100 > \text{TPH} \geq 10$
متوسط تا زیاد	$1000 > \text{TPH} \geq 100$

جدول ۱۰ مقایسه میانگین غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل در رسوبات ساحلی محدوده مورد مطالعه با میانگین غلظت استاندارد آن در رسوبات مناطق ساحلی جهان

محدوده مورد مطالعه در پژوهش حاضر	میانگین غلظت ($\mu\text{g/g}$) TPH
جزیره شیدور	۰/۱۹
میانگین غلظت استاندارد TPH در رسوبات مناطق ساحلی جهان [۴۵]	۱۰

بر مبنای پژوهش‌های انجام گرفته توسط مسعود و همکاران [۴۴] غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل در رسوبات خلیج فارس برابر **جدول ۷** به چهار گروه طبقه‌بندی شدند. براساس طبقه‌بندی صورت گرفته غلظت $10-15 \mu\text{g/g}$ به‌عنوان غلظت استاندارد هیدروکربن‌های نفتی کل در خلیج فارس است.

جدول ۷ طبقه‌بندی مناطق براساس غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل [۴۴]

درصد آلودگی منطقه	مقادیر TPH ($\mu\text{g/g}$)
غیر آلوده (مقدار زمینه)	۱۵ - ۱۰
آلودگی کم	۵۰ - ۱۵
آلودگی متوسط	۲۰۰ - ۵۰
آلودگی شدید	> ۲۰۰

با توجه به تقسیم‌بندی‌های صورت گرفته در مطالعات گولدبرگ [۴۳] و مسعود و همکاران [۴۴] تمامی ایستگاه‌های محدوده مورد مطالعه (رسوبات دریایی و ساحلی) در دسته مناطق غیر آلوده به TPHs قرار دارند (جدول ۸).

جدول ۸ مقایسه میانگین غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل در رسوبات دریایی محدوده مورد مطالعه با میانگین غلظت استاندارد آن در رسوبات جهانی و رسوبات خلیج فارس.

محدوده مورد مطالعه در پژوهش حاضر	میانگین غلظت ($\mu\text{g/g}$) TPH
جزیره شیدور	۰/۳۲
میانگین غلظت استاندارد TPH در رسوبات دریایی جهان [۴۳]	۴
میانگین غلظت استاندارد TPH در رسوبات دریایی خلیج فارس [۴۴]	۱۰

نتیجه گیری

متأسفانه دریا‌های جهان در دهه‌های اخیر به‌عنوان مدفن آلاینده‌ها، به‌ویژه آلاینده‌های نفتی از سوی انسان است و خلیج فارس آبراه مهم و استراتژیک انرژی در جهان نیز از این قاعده مستثنی نیست [۴۶]. افزون بر آن خلیج فارس با طیف وسیعی از تهدیدهای زیست‌محیطی دیگر از جمله تخلیه مستقیم مواد از رودخانه‌ها و رواناب‌ها، انواع آلاینده‌های خانگی و صنعتی نیز مواجه است که این چالش‌های عموماً انسان‌ساخت بخش اعظمی از زیست‌بوم‌های حساس این دریای نیمه بسته از جمله آ‌سنگ‌های مرجانی را در حد آستانه‌ی شرایط محیطی خود قرار داده است. بنا بر نتایج به‌دست آمده یکی از دلایل عمده و اصلی حضور TPHs در رسوبات تالاب بین‌المللی شیدور را می‌توان فاصله نزدیک (۱/۵ km) و همجواری این منطقه حفاظت شده با تأسیسات عظیم پالایش، حمل و نقل، بارگیری و صدور نفت خام در جزیره لاوان به‌عنوان یکی از مناطق مهم چهارگانه عملیات نفتی خلیج فارس برشمرد [۴۷] که با بررسی‌های میکروکیلی و حاجی‌زاده ذاکر [۳۴] در رسوبات جزیره خارک مطابقت دارد. تحقیقات نشان داده است که مجاورت اکوسیستم‌های مرجانی با تأسیسات نفتی، تخلیه آب توازن و سوخت قاچاق به دریاها یا نزدیکی به اسکله‌ها (صیادی و تجاری) نیز می‌تواند یکی دیگر از دلایل حضور ترکیبات نفتی در این اکوسیستم‌ها باشد [۴۲، ۴۸ و ۴۹]، به‌علاوه آن‌که می‌دانیم آلودگی نفتی دریاها به‌طور عمده توسط تخلیه غیرقانونی هیدروکربن‌ها از جانب کشتی‌ها به محیط‌زیست دریایی رخ می‌دهد [۵۰]. محبی نوذر و همکاران [۵۱] در بررسی دلایل حضور TPH جنگل‌های حرای لافت در خلیج فارس، نزدیکی مانگروها به منشأ آلودگی را مهم‌ترین عامل حضور هیدروکربن‌ها دانستند، لذا سطح بالاتر غلظت TPHs در ایستگاه سوم رسوبات دریایی را نیز می‌توان ناشی از نزدیکی فاصله

این ایستگاه تا جزیره نفتی لاوان دانست. براساس نتایج به‌دست آمده و مطالعات انجام گرفته توسط محمدی گلنگش و همکاران [۵۲] تفاوت در غلظت پایین‌تر هیدروکربن‌های نفتی کل رسوبات ساحلی در مقایسه با رسوبات دریایی را عمدتاً می‌توان به‌دلیل فرآیندهای مختلف نوری، فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی دانست، زیرا این فرآیندها از توانایی تجزیه این آلاینده‌های آلی برخوردارند. آب‌شویی ناشی از بارندگی، انرژی امواج، جریان‌ات آبی و جزر و مدی، نوع رسوب و میزان ذرات معلق محیط‌های آبی [۱] در محدوده‌ی این تالاب نیز می‌تواند یکی دیگر از عوامل مؤثر در توزیع و بالاتر بودن میانگین غلظت TPHs در رسوبات دریایی نسبت به رسوبات ساحلی باشد. از سویی با توجه به درصد بالاتر ذرات ماسه در مقایسه با ذرات دانه‌ریز سیلت و رس رسوبات این تالاب، کاهش بار آلودگی نفتی در رسوبات پیرامونی اکوسیستم‌های مرجانی این جزیره توجیه‌پذیر است که با نتایج سیلوا و همکاران [۵۳] در بررسی رسوبات سطحی خلیج تودوس سانتوس برزیل مطابقت داشت. عمق کم آب در ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات دریایی آ‌سنگ‌های مرجانی نیز می‌تواند یکی دیگر از عوامل حضور TPHs باشد که با نتایج الولاد و همکاران در نیجریه همخوانی دارد [۵۴] و شاید یکی از دلایل میزان پایین‌تر از حد استاندارد TPH رسوبات شیدور در مقایسه با میانگین جهانی و متوسط آن در خلیج فارس، پراکنش آ‌سنگ‌های این تالاب در اعماق زیر ۶ m و قرار گرفتن آن‌ها در نواحی ساحلی نمونه‌برداری باشد، چراکه میزان آلودگی نفتی کمتر در نواحی ساحلی به‌دلیل کم‌بودن میزان کربن آلی در پژوهش‌های محبی نوذر و همکاران [۵۱] در رویشگاه‌های مانگرو خلیج فارس نیز گزارش شده که با این نتایج همخوانی دارد و دلیل دیگر آن هم می‌تواند گرمای فصل نمونه‌برداری باشد، زیرا تجزیه زیستی هیدروکربن‌ها در طول فصل گرم با افزایش دما و بالا رفتن میزان اکسیژن حل شده در آب، با سرعت

نفتی و نیاز بخش‌های تحقیقاتی و اجرایی کشور به تغییرات و نوسانات خصوصیات محدوده آب‌های ایران در خلیج فارس، ارزیابی‌های مشابه و استمرار آن در قالب طرح‌های پایش در سایر زیست‌بوم‌های حساس آبی خلیج فارس و ضرورت اجرای اثربخش کنوانسیون‌های بین‌المللی مصوب در راستای حفاظت از محیط‌زیست دریایی این خلیج و کاهش بار آلودگی ترکیبات نفتی آن پیشنهاد می‌گردد.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر مستخرج از رساله دکتری تخصصی رشته مدیریت محیط‌زیست با موضوع بررسی هیدروکربن‌های نفتی کل (TPHs) در رسوبات جزایر خلیج فارس محدوده استان هرمزگان می‌باشد. بدین‌وسیله از حسن مساعدت‌های حوزه معاونت پژوهشی و مسئول محترم آزمایشگاه‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد بندرعباس جناب آقای مهندس باقری و سرکار خانم دکتر احسان‌پور کارشناس محترم مرکز سنجش آلودگی و امور آزمایشگاه‌های محیط‌زیست هرمزگان صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد.

بیشتری انجام و در نتیجه غلظت آن‌ها نیز کمتر می‌شود که با نتایج ال‌ایماره و همکاران [۵۵] در رودخانه شط‌العرب عراق، لی و همکاران [۵۶] در خلیج بوه‌ای چین و مکتوف و همکاران [۴۸] در رودخانه الناصریه عراق مطابقت دارد. در کل با توجه به آن‌که در خود تالاب منبع و ورودی مستقیم آلودگی وجود نداشت، غلظت هیدروکربن‌های نفتی مشاهده شده در منطقه مطالعاتی مطابق پژوهش‌های متوالی و همکاران [۵۷] احتمالاً به ویژگی‌های رسوبی وابسته نبوده بلکه تابع مجاورت و نزدیکی به منشأ آلودگی نفتی مانند جزیره لاوان باشد. به‌منظور صیانت از اکوسیستم آب‌سنگ‌های مرجانی تالاب بین‌المللی شیدور که جزء یکی از زیست‌بوم‌های آسیب‌پذیر محیط‌زیست خلیج فارس در استان هرمزگان به‌شمار می‌روند، لزوم برنامه‌ریزی و اجرای طرح‌هایی نظیر مدیریت یکپارچه مناطق ساحلی-دریایی به‌ویژه در تالاب‌های ساحلی-دریایی ضمن بهره‌گیری از ظرفیت‌های جوامع بومی-محلی در جهت حفظ، حراست و احیای تالاب‌ها با رویکرد توسعه پایدار نمایان‌تر می‌گردد که با توجه به وقایع مختلف زیست‌محیطی خصوصاً آلودگی‌های

مراجع

- [1]. Ghermandi, A., Van den Bergh, J. C. J. M., Brander, L. M., Nunes, P. A. L. D. (2008) The economic value of wetland conservation and creation: a meta-analysis, FEEM Working, 79: 25.
- [2]. Ten Brink, P., Badura, T., Farmer, A., Russi, D. (2012). The Economics of ecosystem and biodiversity for water and wetlands: a briefing note, Institute for European Environmental Policy, London. 84.
- [3]. Barbier, E. B. (2013). Valuing ecosystem services for coastal wetland protection and restoration: progress and challenges, Resources, 2: 213-230. <https://doi.org/10.3390/resources2030213>, doi.org/10.3390/resources2030213.
- [4]. Elmberg, J., Nummi, H., Poeysa, A., Sjöberg, K. (1994). Relationships between species number, lake size and resource diversity in assemblages of breeding water fowl, Biogeogr, 21: 75-84, doi.org/10.2307/2845605.
- [5]. Zedler, J. B., Kercher, S. (2005). Wetland resources: status, trends, ecosystem services, and restorability, Annual Review of Environment and Resources, 15: 39-74.
- [6]. Wang, X. Y., Feng, J., Zhao, J. M. (2010). Effects of crude oil residuals on soil chemical properties in oil sites, Momoge Wetland, China. Environmental Monitoring and Assessment, 161: 271-280, <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0744-1>.
- [7]. Kim, K. G., Lee, H., Lee, D. H. (2011). Wetland restoration to enhance biodiversity in urban areas – a comparative analysis, Landscape and Ecological Engineering, 7: 27-32.
- [8]. Bassi, N., Dinesh Kumari, M., Sharma, A., Pardha-Saradhi, P. (2014). Status of wetlands in India: A review of extent, ecosystem benefits, threats and management strategies, Journal of Hydrology: Regional Studies 2, 1-19.
- [9]. Balogun, A. L., Yekeen, S. T., Pradhan, B., Althwaynee, O. F. (2020). Spatio-temporal analysis of oil spill impact and recovery pattern of coastal vegetation and wetland using multispectral satellite landsat 8-OLI imagery and

- machine learning models. *Remote Sensing*, 12: 1225, <https://doi.org/10.3390/rs12071225>.
- [10]. Kuang, S. P., Dong, Z. W., Wang, B. C., Wang, H. H., Li, J. L. & Shao, H. B. (2021). Changes of sensitive microbial community in oil polluted soil in the coastal area in Shandong, China for ecorestoration. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207: 111551, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111551>.
- [11]. Zheng, X. X., Wang, H., Tao, Y., Kou, X. Ch., He Ch, U. & Wang, Z. Q. (2022). Community diversity of soil meso-fauna indicates the impacts of oil exploitation on wetlands. *Ecological Indicators*, 144: 109451. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.109451>.
- [12]. Davis, T. J. (1993). *Towards the wise use of wetlands*, Gland, Switzerland: Ramsar Convention Bureau Report, 180, ISBN: 2-940073-07-4.
- [13]. Royal C. Gardner & Nick C. Davidson (2007) *The Ramsar convention. Wetlands: Integrating multidisciplinary concepts*, 3rd edition, Ramsar Convention Secretariat: Gland, Switzerland), Springer, 189-203, ISBN 978-94-007-0551-7.
- [14]. Maltby, E. & Acreman, M. (2011). Ecosystem services of wetlands: pathfinder for a new paradigm, *Hydrological Sciences Journal*, 56: 1341-1359, <https://doi.org/10.1080/02626667.2011.631014>.
- [15]. Hughes, T. P., Barnes, M. L., Bellwood, D. R., Cinner, J. E., Cumming, G. S., Jackson, J. B. C., Kleypas, J., Van de Leemput, I. A., Lough, J. M., Morrison, T. H., Palumbi, S. R., van Nes, E. H. & Scheffer, M. (2017). Coral reefs in the anthropocene, *Nature*, 546: 82-90. <https://doi.org/10.1038/nature22901>.
- [16]. Wei, J., Gao, J., Wang, N., Liu, Y., Wang, Y. W., Bai, Z. H., Zhuang, X. L. & Zhuang, G. Q. (2019). Differences in soil microbial response to anthropogenic disturbances in Sanjiang and Momoge Wetlands, China, *FEMS Microbiology Ecology*, 95: 110, <https://doi.org/10.1093/femsec/fiz110>.
- [17]. Hoegh-Guldberg, O., Poloczanska, E. S., Skirving, W. & Dove, S. (2017). Coral reef ecosystems under climate change and ocean acidification, *Frontiers in Marine Science*, 158: 20, <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00158>.
- [18]. Anthony, K. R. N., Helmstedt, K. J., Bay, L. K., Fidelman, P., Hussey, K. E., Lundgren, P., Mead, D., McLeod, I. M., Mumby, P. J., Newlands, M., Schaffelke, B., Wilson, K. A. & Hardisty, P. E. (2020). Interventions to help coral reefs under global change a complex decision challenge. *PLoS One* 15: 1-14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236399>.
- [19]. Ranjbar-Jafarabadi, A., Riyahi-Bakhtiyari, A., Shadmehri-Toosi, A. & Jadot, C. (2017). Spatial distribution, ecological and health risk assessment of heavy metals in marine surface sediments and coastal seawaters of fringing coral reefs of the Persian Gulf, Iran, *Chemosphere*, 185: 1090-1111, doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.110.
- [20]. Mille, G., Asia, L., Guiliano, M., Malleret, L. & Doumenq, P. (2007). Hydrocarbons in Coastal Sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos Area, France), *Marine Pollution Bulletin*, 54: 566-575, doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.12.009.
- [21]. Carpenter, A. (2019). Oil pollution in the North Sea: the impact of governance measures on oil pollution over several decades, *Hydrobiologia*, 845: 109-127.
- [22]. Mirza, R., Mohammadi, M., Faghiri, I., Abedi, E., Fakhri, A., Azimi, A. & Zahed, M. A. (2014). Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment samples from the northern part of the Persian Gulf, Iran, *Environmental Monitoring and Assessment*, 186: 7387-7398.
- [23]. Paluselli, A., Fauvelle, V., Schmidt, N., Galgani, F., Net, S. & Sempere, R. (2018). Distribution of phthalates in Marseille Bay (NW Mediterranean Sea), *Science of the Total Environment*, 621, 578-587, [10.1016/j.scitotenv.2017.11.306](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.306).
- [24]. Kennish, M. J. (2002). Environmental threats and environmental future of estuaries, *Environmental Conservation*, 29: 78-107.
- [25]. Halpern, B. S., Walbridge, S., Selkoe, K. A., Kappel, C. V., Micheli, F., d'Agrosa, C. & Watson, R. (2008). A global map of human impact on marine ecosystems, *Science*, 319: 948-952.
- [26]. Richmond, R. H., Tisthammer, K. H. & Spies, N. P. (2018). The effects of anthropogenic stressors on reproduction and recruitment of corals and reef organisms, *Frontiers in Marine Science*, 5: 226, doi.org/10.3389/fmars.2018.00226.
- [27]. Rodríguez-Barroso, M. R., García-Morales, J. L., Oviedo, C. & Quiroga Alonso, J. M. (2010) An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis, *Environmental Monitoring Assessment*, 163: 489-501.
- [28]. Yang, L., Chen, F., Zhang, L., Liu, J., Wu, S. & Kang, M. (2012). Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River estuary and adjacent shelf, *Marine Pollution Bulletin*, 64: 1947-1955, doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.04.024.
- [29]. Noman, M. A., Feng, W., Zhu, G., Hossain, M. B., Chen, Y., Zhang, H. & Sun, J. (2022). Bioaccumulation and potential human health risks of metals in commercially important fishes and shellfishes from Hangzhou Bay,

- China. Scientific Reports, 12: 1-15.
- [30]. Fatemi, S. M. R. & Shokri, M. R. (2001). Iranian coral reefs status with particular reference to Kish Island, Persian Gulf. International Coral Reef Initiative Indian Ocean Regional Workshop, Muzambique, 13.
- [31]. Fouda, M. (1997). Overview on Land-Based sources and activities affecting the marine environment in ROPME Sea Area (DRAFT), Prepared for Unep and Ropme.
- [32]. Monikh, F. A., Safahieh, A., Savari, A. & Doraghi, A. (2013). Heavy metal concentration in sediment, benthic, benthopelagic, and pelagic fish species from Musa Estuary (Persian Gulf), Environmental Monitoring and Assessment, 185: 215-222.
- [۳۳]. سید هشترودی، م.، صالح، ا. و شیجونی فومنی، ن. (۱۳۹۶). ارزیابی اولیه از غلظت ترکیبات PAH در نمونه‌های رسوب و مرجان *Acropora downingi* جمع‌آوری شده از جزیره هنگام، مجموعه مقالات اولین همایش بین‌المللی اقیانوس‌شناسی غرب آسیا، تهران، ایران، ۴.
- [۳۴]. میروکیلی، ح. س.، حاجی‌زاده ذاکر، ن. (۱۳۹۲). غلظت و منشاء هیدروکربن‌های نفتی کل در خلیج فارس (TPH) در رسوبات ساحلی جزیره خارک. مجله محیط شناسی، ۳۹، ۴: ۱۴۸-۱۳۷.
- [۳۵]. نامی، م. ح. (۱۳۹۶). ویژگی‌های خلیج فارس، فصلنامه مطالعات خلیج فارس، ۲، ۴: ۶۱-۴۸.
- [۳۶]. عسکری حصنی، م.، بلوکی کورنده، م.، ایرانمنش، م.، میرشکار، د.، هاشم‌آبادی، م.، طالبی متین، م.، فتح‌اله‌زاده، ز.، تیموری، ب.، عسکری، ا.، قاسمی، م. و اکبرپور، م. (۱۳۹۹). تعیین زیستگاه‌های حساس تخم‌گذاری و وضعیت تولیدمثلی گونه در خطر انقراض لاک‌پشت منقار عقابی در تالاب بین‌المللی شیدور، مجله بوم‌شناسی آبیان، ۱۰ (۲): ۹۵-۱۰۵.
- [۳۷]. مرادی، م.، وارسته، ط. و نبی‌پور، ا. (۱۳۹۵). مرجان‌های خلیج فارس و مهندسی بافت (چاپ اول)، ناشر دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی، بوشهر، ۲۲۰.
- [38]. Moopam (2010) Manual of oceanographic observation and pollutant analyses methods, Regional Organization for the Protection of the Marine Environment, Kuwait (Ropme), 585.
- [39]. Monazami-Tehrani, G. H., Hshim, R., Sulaiman, A. H., Tavakoly-Sany, S. B., Khani-Jani, R. & Monazami-Tehrani, Z. (2012). Assessment of contamination by petroleum hydrocarbons in sediments of musa bay, Northwest of the Persian Gulf-Iran, International Conference on Environment, Energy and Biotechnology (Singapore), 33: 75-80.
- [40]. Long, E. R., MacDonald, D. D., Smith, S. L. & Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments, Environmental Management, 19: 81-97.
- [41]. Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control, A sedimentological approach, Water research, 14: 975-1001.
- [42]. Tolosa, I., de Mora, S., Sheikholeslami, M. R., Villeneuve, J. P., Bartocci, J. & Cattini, C. (2004). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments, Marine Pollution Bulletin, 48: 44-60, doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00255-8.
- [43]. Goldberg, E. D. (1976). The Health of the Oceans. Unesco Press, Paris, 172.
- [44]. Massoud, M. S., Al-Abdali, F., Al-Ghadban, A. N. & Al-Sarawi, M. (1996). Bottom sediments of the Arabian Gulf—II. TPH and TOC contents as indicators of oil pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick, Environmental Pollution, 93, 271-284.
- [45]. Commendatore, M. G. & Esteves, J. L. (2007). An assessment of oil pollution in the coastal zone of Patagonia, Argentina, Environmental Management, 40, 814-821.
- [۴۶]. ماشینچیان مرادی، ع.، ممهد هروی، م.، عبدی اسکویی، س. ح.، محمودی، ا. س. و اسکندری، م. (۱۳۹۲). بررسی هیدروکربن‌های آلیفاتیک در ترکیب نفت خام سکوه‌های نفتی خلیج فارس، مجله پژوهش نفت، ۲۳ (۷۴): ۱۴۴-۱۵۰.
- [۴۷]. سازمان جغرافیایی نیروهای مسلح (۱۳۸۲). جغرافیای جزایر ایرانی خلیج فارس: استان هرمزگان: جزیره لاوان (چاپ اول)، ن تهران، ۲۸۸.
- [48]. Maktoof, A. A., Alkhafaji, B. Y. & Al-janabi, Z. Z. (2014). Evaluation of total hydrocarbons levels and traces metals in water and sediment from main outfall drain in Al-Nassiriya City/Southern Iraq, Natural Resources,

5: 795-803.

[49]. Monazami-Tehrani, G. H., Tavakoly-Sany, S. B., Hashim, R., Salleh, A. (2016). Predictive environmental impact assessment of total petroleum hydrocarbons in petrochemical wastewater effluent and surface sediment, *Environmental Earth Sciences*, 75: 1-13.

[۵۰]. رایگانی، ب.، نجفی یاسوری، م.، بذاقی جمالی، ج. و سرخیل، ح. (۱۳۹۸). شناسایی لکه‌های آلودگی‌های نفتی با استفاده از سری زمانی داده‌های سنجنده مودیس (مطالعه موردی: آب‌های خلیج فارس)، مجله پژوهش نفت، ۲۹، (۱۰۸): ۹۷-۱۰۶.

[51]. Mohebbi-Nozar S L, Pauzi Zakaria M, Mortazawi M S, Salimizadeh M, Momeni M, Akbarzadeh Gh A, Ismail W R (2015) Total petroleum hydrocarbons in sediments from the coastline and mangroves of the northern Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 95: 407-411.

[۵۲]. محمدی گلنگش، م.، صنعتی، ع. م.، بزرگ‌پناه، ز. (۱۳۹۷). بررسی هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) و فلزات شاخص (Ni and V) در گاماروس *Pontogammarus maeoticus* و رسوبات ساحلی دریای خزر، استان گیلان، مجله بوم‌شناسی آبزیان، ۷، (۴): ۹-۱۷.

[53]. Silva, C. S., Moreira. I. T., de Oliveira, O. M., Queiroz, A. F., Garcia, K, S., Falcão, B. A., Escobar, N. F. & Rios, M. C. (2014). Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil, *Environmental monitoring and assessment*, 186: 1271-1280.

[54]. Ololade, I. A., Lajide, L. & Amoo, I. A. (2009). Spatial trends of petroleum hydrocarbons in water and sediments, *Central European Journal of Chemistry*, 7: 83-89.

[55]. Al-Imarah, F. J. M., Ali, S. A. & Ali, A. A. (2010). Temporal and spatial variations of petroleum hydrocarbons in water and sediments from Northern parts of Shatt Al-Arab River, Iraq, *Journal of Marine Mesopotamia Sciences*, 25: 65-74.

[56]. Li, Y., Zhao, Y., Peng, S., Zhou, Q. & Ma, L. Q. (2010) Temporal and spatial trends of total petroleum hydrocarbons in the seawater of Bohai Bay, *Marine Pollution Bulletin*, 60: 238-243, doi.org/10.1016/j.marpol-bul.2009.09.020.

[57]. Metwally, M. E. S., Al-Muzaini, S., Jacob, P. G. & Bahloul, M. (1997). Petroleum hydrocarbons and related heavy metals in the near-shore marine sediments of Kuwait. *Environment International*, 23: 115-121, doi.org/10.1016/S0160-4120(96)00082-7.

تجزیه طیفی نمودارهای پتروفیزیکی جهت تعیین مرزهای چینه‌نگاری سکانسی سازند دالان و کنگان در یکی از میادین گازی جنوب ایران با استفاده از آنالیز موجک و نگاره اینپفا (INPEFA)

سیده اعظم طیبیان^۱، علی کدخدایی^{۲*}، مهران آرین^۱، حسین رحیم پوربناب^۳ و سید محسن آل علی^۱

۱- گروه علوم زمین، دانشکده علوم و فن‌آوری‌های همگرا، دانشگاه آزاداسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه تبریز، ایران

۳- دانشکده زمین‌شناسی، پردیس علوم پایه، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۳

چکیده

میدان گازی پارس جنوبی، یکی از میادین جنوب غربی ایران در حوضه رسوبی زاگرس بوده و شامل دو مخزن کنگان و دالان است. سازندهای کنگان و دالان به گروه دهرم تعلق دارند و از مهم‌ترین مخازن گازی در ناحیه خلیج فارس محسوب می‌شوند. استفاده از لاگ‌های چاه‌پیمایی، در چاه‌های بدون مغزه، به‌منظور شناسایی عوارض وابسته به طبقات سنگی، همواره مورد بحث زمین‌شناسان بوده است. در این مطالعه، براساس آنالیز موجک لاگ‌های گاما، نوترون و صوتی، سطوح سکانسی شامل مرز سکانسی و سطح حداکثر غرقابی، شناسایی شد. در این مطالعه سعی شده است با استفاده از آنالیز موجک داده‌های چاه‌پیمایی مانند GR, NPHI, RHOB, DT و نیز ترکیب نمودن آنها با داده‌های سیکلولاگ، روشی مناسب و کم خطا برای تعیین خودکار این مرزها ارائه شود. همچنین در این مطالعه، بررسی چینه‌نگاری سکانسی با روش INPEFA نرم‌افزار سیکلولاگ انجام گردید و مرزهای سکانسی (SB) و سطح حداکثر غرقابی (MFS) به‌ترتیب با نقاط عطف مثبت و نقاط عطف منفی منحنی INPEFA لاگ‌های در دسترس، تعیین شد. به‌علاوه، دسته رخساره‌های تراز بالا (HST) از روی روند منفی منحنی INPEFA و دسته رخساره‌های پیش‌رونده (TST) هم از طریق روند مثبت این منحنی مشخص شدند. بر همین اساس، بررسی چینه‌نگاری سکانسی سازندهای دالان و کنگان با روش INPEFA در ۴ چاه میدان گازی پارس جنوبی انجام شد. در نهایت تطابق بین مرزهای سکانسی خودکار به‌دست آمده از روش تبدیل موجک و INPEFA و مقایسه آن با اطلاعات مغزه در چهار چاه از میدان مورد مطالعه، نتایج رضایت‌بخشی را نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: سازند دالان، سازند کنگان، چینه‌نگاری سکانسی، آنالیز موجک، سیکلولاگ

مقدمه

سازندالان (پرمین فوقانی) و سازندکنگان (تریاس زیرین)، معادل سازند خوف، با توالی کربناته-تبخیری به عنوان اصلی ترین مخازن گازدار به حساب می آیند. سازند دالان و کنگان در میدان پارس جنوبی به دلیل قابلیت های مخزنی و داشتن توان هیدروکربنی از دیرباز مورد توجه زمین شناسان بوده است و از جنبه های مختلفی مانند محیط رسوبی، فرآیندهای دیاژنزی، چینه نگاری سکانسی و تغییرات کیفیت مخزنی مورد پژوهش قرار گرفته است [۵-۱]. مطالعه مستقیم بر روی داده های حفاری مانند آنالیز مغزه، هزینه بسیار بالایی دارد. از این رو متخصصان برای شناسایی خصوصیات مخازن نفتی، تلاش می نمایند به روش های کم هزینه تر و سریع تر روی آورند. استفاده از داده های چاه پیمایی و تجزیه و تحلیل آن با تکنیک های جدید پردازش کامپیوتری، مبتنی بر الگوریتم های ریاضی یکی از آن روش ها است. یکی از روش های جدید پردازش داده ها، آنالیز موجک می باشد. آنالیز موجک روشی است که حساسیت بالایی نسبت به تغییرات ناگهانی دارد [۹-۶]. بر این اساس می تواند در تشخیص و تعیین مرزهای سکانسی که معمولاً از نوع ناپیوستگی می باشند؛ مورد استفاده قرار گیرد. چینه نگاری سکانسی زیرشاخه ای از علم چینه نگاری است که براساس الگوهای انباشت چینه ای و روابط چینه ای میان آنها به شرح، تفسیر، طبقه بندی و نام گذاری سنگ های رسوبی می پردازد [۱۲-۱۰]. چینه نگاری سکانسی به طور منحصر به فردی در تجزیه و تحلیل تغییرات رخساره ها و خصوصیات شکل هندسی چینه ها و شناسایی سطوح کلیدی، جهت تعیین ترتیب زمان شناسی پرشدن حوضه و رخدادهای فرسایشی متمرکز می باشد [۱۳]. علم چینه نگاری سکانسی، مرزهای واحدهای اصلی خود را به نام سکانس رسوبی در قالب مرزهای زمانی قرار داده است و واحدهای مرتبط از نظر زایشی را از یکدیگر متمایز می نماید. بر این اساس

تطابق واحدهای مخزنی در قالب واحدهای رسوبی امکان پذیر می گردد. در این مطالعه سعی داریم با استفاده از آنالیز موجک به تجزیه تحلیل داده های چاه پیمایی پرداخته و به وسیله آن مرز سکانس های رسوبی که معمولاً از نوع ناپیوستگی ها بوده و منطبق بر مرز مخازن هیدروکربنی می باشند را شناسایی نماییم. با استفاده از نرم افزار متلب و سیکلولاگ و تلفیق داده های حاصل از خروجی هر دو نرم افزار، تطابق بین سکانس های رسوبی در چاه های مورد مطالعه انجام شد.

زمین شناسان نفتی از نمودارهای الکتریکی به ویژه نمودار گاما جهت تفکیک مناطق مخزنی و انطباق بین چاه های مختلف یک میدان و نیز در آنالیز چینه نگاری سکانسی جهت شناسایی سطوح سکانسی استفاده می کنند. نمودار الکتریکی گاما را می توان به صورت یک موج مرکب فرض کرد که از تعداد زیادی موجک تشکیل شده است. این موجک ها در حقیقت همان آثار چرخه های میلانکوویچ هستند که به همراه دسته ای از امواج مزاحم، نمودارهای الکتریکی را می سازند. برای مطالعه سیکلو استراتیگرافی باید بتوان این موج مرکب را به اجزای تشکیل دهنده آن تجزیه نمود که برای این منظور از نرم افزار سیکلولاگ استفاده می شود [۱۴]. نرم افزار سیکلولاگ^۱ یک نرم افزار مهندسی تخصصی می باشد که ویژه زمین شناسی نفت طراحی شده و جهت انجام کارهایی از قبیل خوشه بندی، زون بندی مخزنی، انطباق لاگ ها، آنالیز فراوانی، محاسبات پتروفیزیکی، محاسبه و ایجاد لاگ (دانسیته از صوتی، صوتی از دانسیته، نمودار (INPEFA) و ساخت ساینموگراف کاربرد دارد [۱۵]. اگرچه نمودار گاما سطوح سکانسی مهم را نشان می دهد ولی سطوح سکانس های کوچک تر و پارا سکانس ها را خوب نشان نمی دهد و تغییرات جزئی را به خوبی مشخص نمی کند.

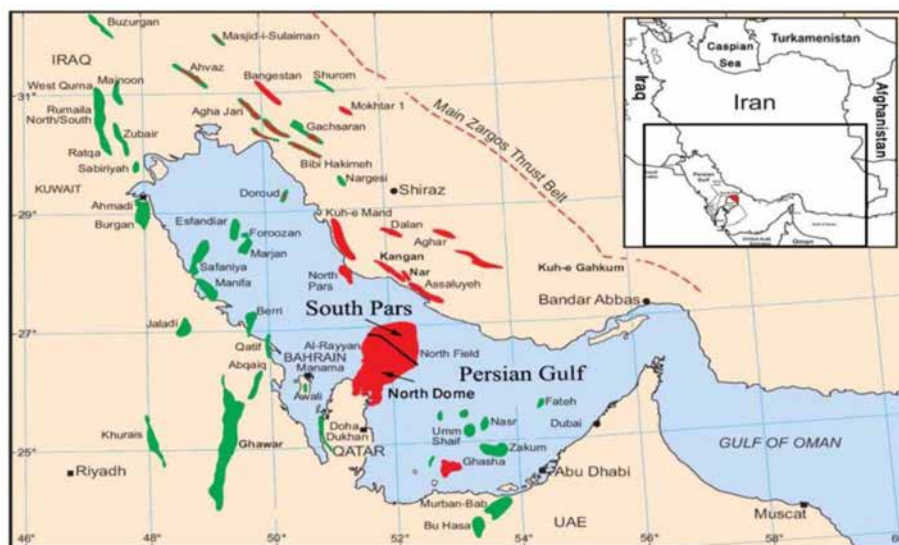
1. Joule – thomson (JT)

به‌عنوان سنگ مخزن این میدان به‌شمار می‌آیند. نبود جدایش هیدرولیکی میان این دو سازند موجب یکپارچه شدن این مخزن شده است. ویژگی‌های این دو سازند در ایران و معادل آنها در صفحه عربی (سازند خوف) مختصر تفاوت‌هایی دارند که ناشی از نوسانات شرایط محیطی در حوضه رسوبی (رمپ کربناتی اپیریک) است [۲۳-۲۰]. میدان گازی پارس جنوبی بخشی از زاگرس است که در حوضه خلیج فارس و در حاشیه شرقی و در محل تقاطع سپر عربی و بلوک قاره‌ای ایران قرار دارد. سازند کنگان درحد فاصل این دو بلوک قاره‌ای نهشته شده است [۲۴]. سازند کنگان بخشی از گروه دهرم است که به عنوان بزرگترین میزبان ذخایر گازی دنیا، دارای اهمیت فوق‌العاده‌ای است و بیش از ۱۹۰ ستبرا دارد و شامل رخساره‌های آهکی، دولومیتی، دولومیت انیدریتی و لایه‌های نازک شیلی است [۱۸ و ۲۵]. با توجه به مطالعات انجام شده و جایگاه چینه‌شناسی سن سازند کنگان، تریاس پیشین می‌باشد و از بالا به سازند دشتک و از پایین به سازند دالان محدود شده است [۲۵ و ۲۳]. سازند آهکی دالان با رخساره‌های کربناتی تبخیری ردیف‌های پرمین بالایی زاگرس مشخص می‌شود و تغییرات سنگ‌شناسی آن تابع تغییرات رخساره‌ای در موقعیت‌های مختلف می‌باشد. سازند آهکی کنگان نیز که بیانگر رسوبات حاصل از پیشروی دریای تریاس است، در شرایطی مشابه با سازند دالان نهشته شده است. میدان پارس جنوبی در موقعیت 52° تا $52^{\circ}52'$ شرقی و 26° تا 27° شمالی در حدود ۱۰۰ km بندر عسلویه، ۱۷۵ km کیش و ۱۰۵ km سواحل قطر واقع شده است (شکل ۱). وسعت این میدان بیش از ۶۰۰۰ km² و دارای طول تقریبی ۱۵۰ و عرض تقریبی ۷۰ km است [۲۶]. ساختمان زمین‌شناسی میدان پارس جنوبی که بخش شمالی گنبد پارس جنوبی گنبد شمالی را تشکیل می‌دهد، دارای یال‌های ملایم بوده که خود تشکیل‌دهنده یکی از چند قله ساختمانی برآمدگی قطر-فارس بر روی پلاتفرم کربناته منطقه است [۲۷ و ۲۴ و ۱۹].

نرم‌افزار سیکلولاگ با استفاده از نمودار گاما و آنالیز آن، نموداری به نام INPEFA^۱ تهیه می‌کند که در آن سطوح سکansı کاملاً مجزا شده و شناسایی آن آسان می‌شود. همچنین، انطباق سطح‌هایی شناسایی شده به راحتی انجام می‌گیرد. منحنی INPEFA (منحنی فیلتر تحلیل پیش بینی خطای یکپارچه) یک روش منحصر به فرد در شناسایی سطوح سکansı و همچنین تقسیمات چینه‌نگاری سکansı می‌باشد، که در مطالعات به‌صورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶ و ۱۷].

زمین‌شناسی و چینه‌شناسی

زمین‌شناسی و چینه‌شناسی حوضه رسوب‌گذاری منطقه مورد مطالعه دربرگیرنده رسوبات و وقایعی از زمان پرکامبرین تا زمان حال است. تصور بر این است که شیل‌های سیلورین، سنگ منشأ ذخایر نفتی و گازی عظیم پالئوزوئیک در این حوضه رسوبی می‌باشند [۱۸]. بخش‌های شمالی صفحه عربی از دیرباز به دلیل دارا بودن ذخایر عظیم هیدروکربوری مورد توجه بوده است [۱۹]. میدان پارس جنوبی واقع در جنوب ایران در منطقه خلیج فارس بخشی از بزرگترین میدان گازی جهان در مرز مشترک ایران و قطر و در ادامه میدان شمالی قطر می‌باشد. میدان گازی پارس جنوبی با وسعت ۹۷۰۰ km² در مرز مشترک ایران و قطر در خلیج فارس قرار گرفته است که ۳۷۰۰ km² از آن در داخل مرزهای ایران قرار دارد. سازندهای کنگان و دالان از گروه دهرم به سن پرموتریاس به‌عنوان سنگ مخزن اصلی این میدان شناخته می‌شوند. بخش ایرانی این میدان وسعتی معادل ۳۷۰۰ km² و ذخیره‌ای برابر ۱۴ تریلیون متر مکعب گاز به‌همراه ۱۸ میلیارد بشکه میعانات گازی دارد که حدود ۷/۵٪ از کل گاز دنیا و نزدیک به نیمی از ذخایر گاز ایران را شامل می‌شود [۱۸]. بخش بالایی سازند دالان و سازند کنگان با سن پرمین پسین-تریاس پیشین در میدان پارس جنوبی قرار دارند و



شکل ۱ موقعیت میدان گازی پارس جنوبی در آب‌های خلیج فارس [۲۹].

یافته‌های چاه اول بر روی چاه‌های بعدی نتایج را به کار می‌بریم. تبدیل موجک یک ابزار پردازش سیگنال است. که سیگنالی را به شکل دیگری تبدیل می‌کند. چنین تبدیل می‌تواند اطلاعات پنهان را در سیگنال نشان دهد که می‌تواند به نوبه خود در تفسیرهای زمین‌شناسی استفاده شود. سیگنال در این مطالعه موردی مجموعه‌ای از داده‌های لاگ چاه شامل لاگ‌های مربوط به گاما و تخلخل شامل لاگ‌های مربوط به نوترون و صوتی است که در چاه‌های حفاری اندازه‌گیری می‌شوند [۳۰].

آنالیز موجک

از نرم‌افزار متلب جهت تجزیه طیفی نمودارهای پتروفیزیکی در چاه‌های مورد مطالعه استفاده شده است. برای این کار در نرم‌افزار متلب از روش تبدیل موجک یک بعدی^۱ استفاده شد. تبدیل موجک یک بعدی به دو صورت تبدیل موجک زمان گسسته در یک بعد^۲ (DWT) و تبدیل موجک زمان پیوسته در یک بعد^۳ (CWT) می‌باشد. که لاگ‌های مورد نظر در هر چاه توسط هر دو روش تبدیل موجک (گسسته و پیوسته) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند [۳۱].

حوضه خلیج فارس و نواحی مجاور آن از زمان پروتروزوئیک تحت تأثیر گسل‌های پی سنگ با سه روند اصلی NW-SE, N-S, NE-SW قرار داشته است [۲۸]. ستون چینه‌شناسی میدان پارس جنوبی با توجه به عمق و ضخامت هر لایه در شکل زیر آمده است (شکل ۲).

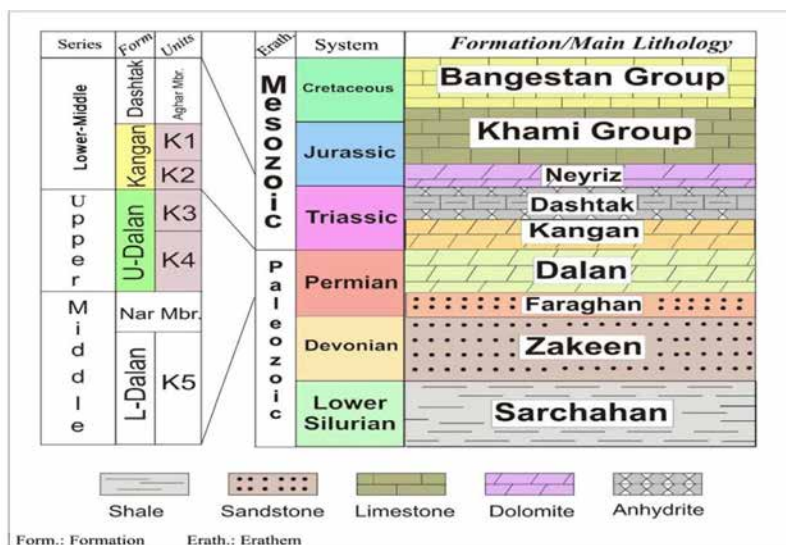
روش انجام تحقیق

در این تحقیق از اکثر مطالعات پیشین استفاده گردیده است. با بیان مفاهیم پایه مانند آنالیز موجک و چینه‌نگاری سکانسی به بررسی منطقه مورد مطالعه از لحاظ زمین‌شناسی پرداخته و با بررسی یک چاه اکتشافی که اطلاعات آنها کاملتر و دقیق‌تر از چاه‌های دیگر می‌باشد و به کارگیری آنالیز موجک برای تمامی داده‌های در دسترس سعی بر آن داریم تا بهترین داده‌ها و دقیق‌ترین و سریع‌ترین روش را برای تعیین این مرزها به کار ببریم. با بررسی داده‌های چاه‌پیمایی یکی از چاه‌ها که از لحاظ داده‌های برداشت شده، حاوی دقیق‌ترین و بیشترین داده‌های چاه‌پیمایی است؛ بهترین روش و مناسب‌ترین داده‌ها را برای تعیین مرزهای سکانسی تعیین می‌کنیم و برای راستی آزمایی آن را بر روی چهار چاه دیگر می‌آزماییم و در صورت تطابق

1. Wavelate 1-D

2. Discrete Wavelate 1-D

3. Continouue Wavelate 1-D



شکل ۲ چینه‌شناسی واحدهای مطالعه شده و واحدهای همجوار [۲۹].

تبدیل موجک پیوسته

که در آن α پارامتر مقیاس ($\alpha > 0$)، β پارامتر موقعیت، $f(t)$ سیگنال و $\psi(t)$ موجک تحلیلی است. حاصل تبدیل موجک یک نمودار در سه بعد زمان "t"، مقیاس "S" و ضریب همبستگی "C" می‌باشد که اسکالوگرام نام دارد. همانند آنالیز فوریه در تبدیل موجک با بسط توابع سروکار داریم ولی این بسط بر حسب توابع سینوسی و کسینوسی صورت نمی‌پذیرد بلکه براساس مقیاس‌های موجک انجام می‌شود.

تبدیل موجک گسسته

تبدیل موجک گسسته (DWT) تبدیل موجک را با استفاده از مجموعه‌ای گسسته از مقیاس‌ها و ترجمه‌های موجک به دنبال برخی قوانین تعریف شده پیاده‌سازی می‌کند. چنین تبدیلی سیگنال را به مجموعه‌ای از موجک‌های متعامد متقابل تجزیه می‌کند که تفاوت اصلی آن با CWT است. مزیت اصلی تجزیه، توانایی آن در تجزیه سیگنال‌های پیچیده به سیگنال‌های پایه با پهنای باند محدود و سپس بازسازی مجدد آنها با از دست دادن اطلاعات بسیار کمی است. همچنین، از تجزیه می‌توان برای حذف نویز سیگنال استفاده کرد. با استفاده از موجک می‌توانیم نویزهایی را که خارج از باند فرکانسی سیگنال هستند، سرکوب کنیم [۳۰].

تبدیل موجک ضرب کردن مقدار رقمی سیگنال در مقدار رقمی موجک در مقیاس‌ها و تغییر مکان‌های آن در تمام بازه زمانی سیگنال می‌باشد. این فرآیند ضریب همبستگی موجک را که رابطه مقیاس و مکان می‌باشد به وجود می‌آورد. تبدیل موجک پیوسته در حقیقت به دست آوردن مقدار ضریب همبستگی و به بیان ساده‌تر به دست آوردن میزان شباهت سیگنال با موجک در مقیاس‌ها و تغییر مکان‌های متعدد است. در حقیقت این عملیات نشان‌دهنده این امر است که در کدام قسمت موج چه میزان شباهت با کدام یک از مقیاس‌های موجک وجود دارد. ضریب همبستگی ضریبی است که بیانگر میزان شباهت سیگنال به موجک می‌باشد و اغلب با "C" نشان داده می‌شود. هر چه شباهت سیگنال به موج بیشتر باشد این ضریب بزرگتر می‌باشد. برای به دست آوردن این ضریب مقدار رقمی شده سیگنال را در مقدار رقمی شده موجک ضرب و تمام مقادیر با یکدیگر جمع می‌شوند. به بیان ریاضی اگر سیگنال با $f(t)$ و موجک با $\psi(t)$ نشان داده شود مقدار C از رابطه زیر به دست می‌آید [۳۲]:

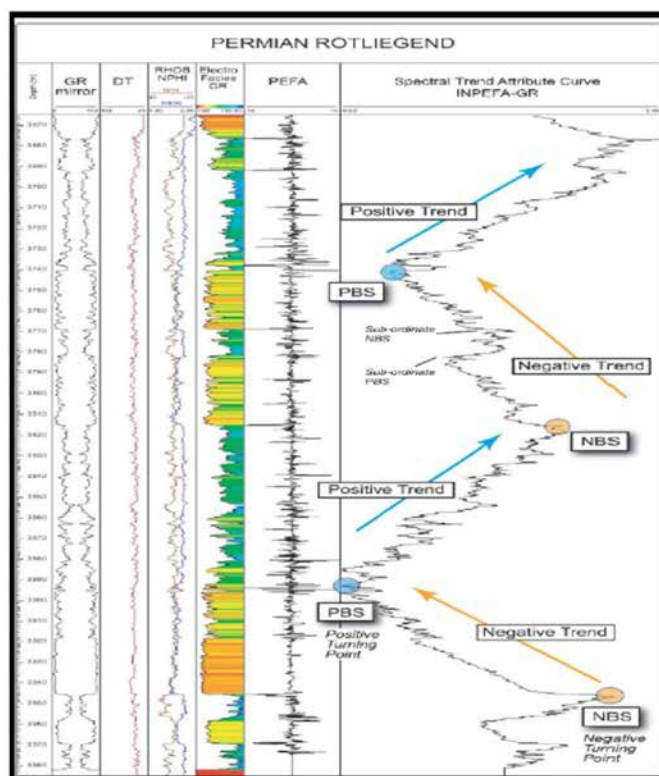
$$C(a, \beta, f(t), \psi(t)) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot \frac{1}{\sqrt{a}} \psi\left(\frac{t-\beta}{a}\right) dt \quad (1)$$

INPEFA به دو صورت مثبت^۱ (PB) و منفی^۲ (NB) دیده می‌شود. به‌طور کلی، تغییرات روند مثبت در مرزهای سکansı و تغییرات منفی در سطح حداکثر سیلابی^۳ (MFS) را نشان می‌دهد [۳۵-۳۳]. داده‌های لاگ‌های دردسترس با فرمت LAS وارد نرم‌افزار سیکلولاگ شد و برای هر لاگ یک منحنی INPEFA منحصر به فرد خروجی گرفته شد و سطح حداکثر سیلابی MFS و مرزهای سکansı SB به‌ترتیب با نقاط عطف منفی (NBS) و نقاط عطف مثبت (PBS) منحنی INPEFA لاگ‌های دردسترس، تعیین شد (شکل ۳). به‌علاوه دسته رخساره‌های تراز بالا (HST) از روی روند منفی منحنی INPEFA و دسته رخساره‌های پیشرونده (TST) هم از طریق روند مثبت این منحنی مشخص شدند. بر همین اساس، بررسی چینه‌نگاری سکansı سازندهای دالان و کنگان با روش INPEFA در ۴ چاه میدان گازی پارس جنوبی انجام شد.

(۲) $\psi(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_k \psi(S_t - K)$ که در آن S یک ضریب مقیاس است (معمولاً ۲ در نظر گرفته می‌شود). در حالت کلی، فقط تعداد کمی از ضرایب $\alpha-k$ غیر صفر هستند که محاسبات را ساده می‌کند.

تعیین سکانس‌ها با استفاده از نرم‌افزار سیکلولاگ

داده‌های ورودی نرم‌افزار سیکلولاگ داده‌های خام نمودارهای الکتریکی (مقاومت)، هسته‌ای طبیعی (گاما)، هسته‌ای القایی (نوترون و دانسیته) و نمودار صوتی می‌باشد. اما از آنجا که دیاژنز بر روی نمودار گاما کمتر اثر می‌گذارد، از این نمودار بیشتر استفاده می‌شود. نرم‌افزار سیکلولاگ با استفاده از نمودار گاما نموداری به‌نام INPEFA می‌سازد. تفسیر این نمودار سبب ارزیابی چینه‌شناسی توالی رسوبی می‌شود و با استفاده از آن می‌توان یک توالی رسوبی را از قاعده به سطح در قالب بسته‌های رسوبی تفسیر نمود. تغییرات در روند نمودار



شکل ۳ منحنی INPEFA رسم شده برای لاگ گاما، و روندهای مثبت و منفی و نقاط عطف مثبت PBS و منفی NBS موجود در آن [۱۴]

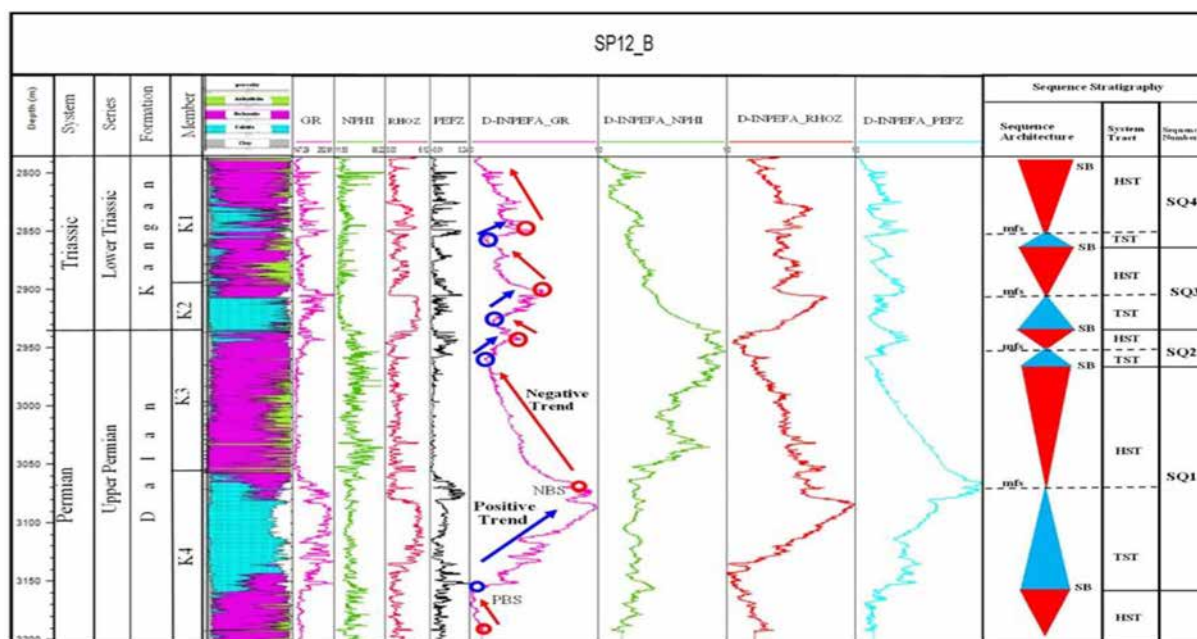
1. Break Positive
2. Break Negative
3. Maximum Flooding Surface

لاگ چگالی نیز کاهش داشته ولی میزان لاگ گاما با افزایش روبرو بوده ولی مقدار آن نسبت به لایه‌های شیلی کمتر می‌باشد. می‌توان بیان نمود که در نمودارهای سکانس چینه‌ای میزان اورانیوم بالا بوده و این خود مؤید وجود شیل و رس می‌باشد. همان گونه که در قبل نیز گفته شد میزان لاگ گاما بالا بوده که به همین ترتیب میزان لاگ تخلخل نوترون و میزان لاگ سونیک نیز بالا می‌رود و در سمت دیگر میزان لاگ چگالی پایین است. ما در پیک‌های لاگ گاما می‌توانیم مرز سکانس‌ها را تشخیص دهیم. از بالاترین پیک پیش رو تا بالاترین پیک در قسمت بعد ادامه داد که این خود تشکیل دهنده یک سکانس اصلی می‌باشد. همان طور که که قابل مشاهده است برای تمامی چاه‌ها یک ضریب همبستگی CWT با توجه به فرمول‌هایی که بیان شده طراحی گشته است که بین ۱ تا ۶۴ می‌باشد که در این محدوده عددی همان گونه که با رنگ‌بندی طوسی مشخص گردیده است به خوبی برای هر یک از لاگ‌های گاما و سونیک و نوترون مشخص گردیده است و با یک طیف رنگی مناسب به خوبی و با وضوح خوب قابل مشاهده می‌باشد.

با استفاده از نرم‌افزار متلب و سیکلولاگ و تلفیق داده‌های حاصل از خروجی هر دو نرم‌افزار، تطابق بین سکانس‌های رسوبی در چاه‌های مورد مطالعه انجام شد (شکل ۴).

بحث

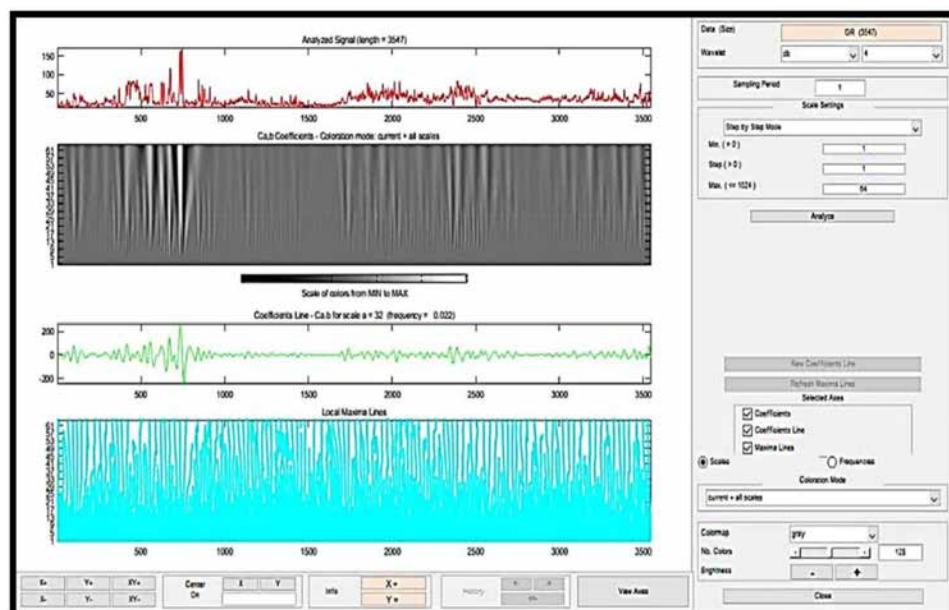
همان طور که مشاهده می‌کنید سکانس‌ها دارای میزان بالای گاما بوده و این میزان بالای گاما خود یکی از عوامل وجود سکانس چینه‌ای در چاه مورد نظر می‌باشد و از طرف دیگر، افزایش و کاهش ناگهانی می‌تواند خود یکی از نشانه‌های سکانس‌های چینه‌ای باشد. حال آنکه افزایش میزان لاگ نوترون و سونیک از یک سو و از سوی دیگر کاهش میزان لاگ چگالی خود مؤید وجود یک سکانس چینه‌ای می‌باشد. در لایه‌های شیلی میزان تخلخل بالاتر بوده پس می‌توان دریافت که میزان لاگ نوترون که تخلخل است به صورت افزایشی بوده و همان اندازه، میزان لاگ سونیک بالا خواهد بود و به طبع افزایش میزان لاگ گاما، لاگ چگالی با کاهش روبرو خواهد بود. حال آنکه در لایه‌های رسی آبدار همانند قبل میزان لاگ تخلخل نوترون و سونیک افزایشی بوده و



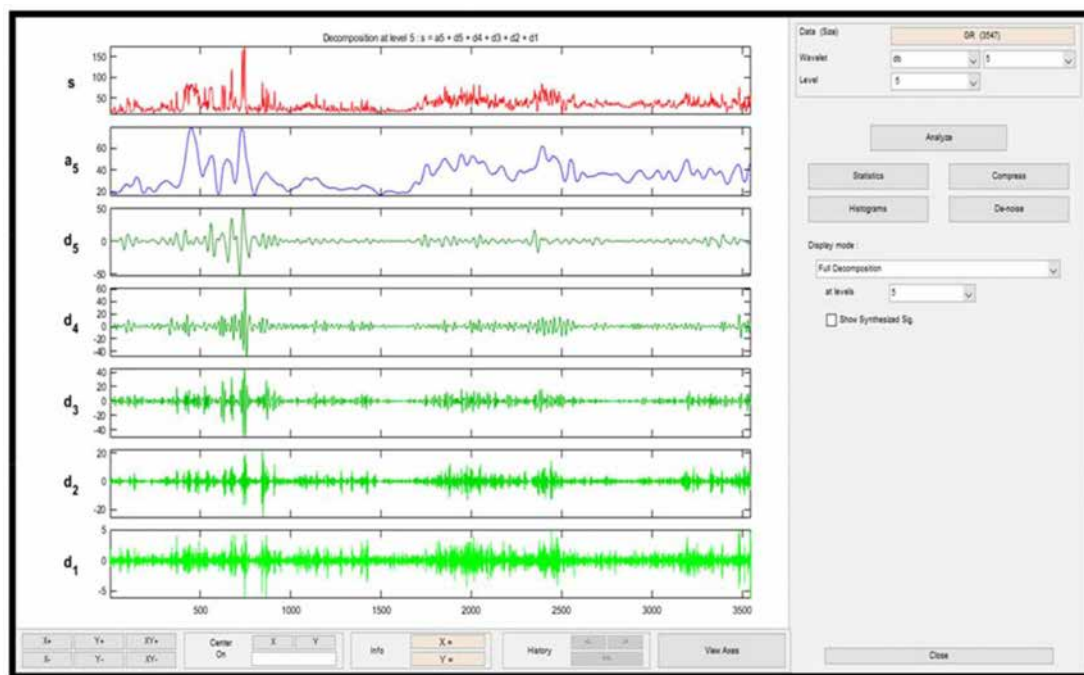
شکل ۴ تقسیم‌بندی چینه‌نگاری سکانسی با کاربرد روش INPEFA و مدل شماتیک آن

روش تبدیل موجک پیوسته CWT برای تجزیه لاگ‌های گاما و تخلخل به مجموعه‌ای از ضرایب موجک در مقیاس‌های مختلف استفاده شد. روش‌های مختلف تجسم گرافیکی از نتایج تبدیل موجک پیوسته اجازه درک بهتر از مرزهای سکانسی اصلی را می‌دهد. ضرایب CWT در ۶۴ مقیاس با استفاده از موجک db-5 دابیشیز به‌دست آمده و یک حالت رنگ آمیزی مقیاس خاکستری برای نمایش انتخاب شد (شکل ۵). بعد از رسم لاگ سیگنال و CWT و لاگ گاما همان‌طور که در عکس مشخص است در جاهایی که پیک سیگنال وجود دارد در آنجا نیز CWT به سمت رنگ طوسی تیره می‌رود و در جاهایی که پیک سیگنال کم می‌شود CWT نیز به سمت رنگ طوسی روشن تمایل پیدا می‌کند. در حال حاضر می‌توان بیان نمود یک ارتباط خوب و واضح بین نمودار CWT و سیگنال وجود دارد که با افزایش پیک سیگنال میزان رنگ طوسی تیره و یا بلعکس روشن می‌شود. همان‌گونه که قابل مشاهده است نمودار CWT با موجک db-5 از تجزیه لاگ‌های چاه‌پیمایی به پنج دسته تقسیم شده و به‌وجود آمده است. در این شکل نمودار قرمز رنگ سیگنال را نشان می‌دهد، نمودار آبی رنگ نمودار تقریب

پنجم as را نشان داده و ۵ نمودار دیگر سبز رنگ $(d1, d2, d3, d4, d5)$ تمامی نمودارهای جزئیات را نشان دهند. از جمع تمامی نمودارهای جزئیات و جمع آنها با نمودار تقریب پنجم as نمودار گاما بازسازی خواهد شد. همان‌گونه که قابل مشاهده است تمامی یا لاقبل بیشتر پیک‌های ضعیف و نوسانات ضعیف لاگ گاما کاملاً تقویت شده است و به‌وسیله نمودار DWT قابل تجزیه و تفسیر است. این تقویت دامنه پیک‌های ضعیف یا همان نوسانات ضعیف لاگ گاما در تمامی چاه‌ها قابل مشاهده و رؤیت می‌باشد. DWT با موجک db-5 لاگ چاه را به پنج تقریب و پنج جزئیات تجزیه می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود لاگ گاما از جمع $d1, d2, d3, d4, d5$ بازسازی می‌شود (شکل ۶). با استفاده از تبدیل موجک گسسته DWT حداکثر سطح سیلابی از هر دو محتوای فرکانس بالا و فرکانس پایین سیگنال ها با موفقیت شناسایی شد. در تمام A و D یک پیک نوک تیز وجود دارد که مربوط به حداکثر سطح سیلابی MFS یک اوج شدید وجود دارد که به‌طور خاص در ضرایب تقریب پنجم $a5$ جزئیات پنجم $d5$ جزئیات چهارم $d4$ و جزئیات سوم $d3$ قابل مشاهده است.



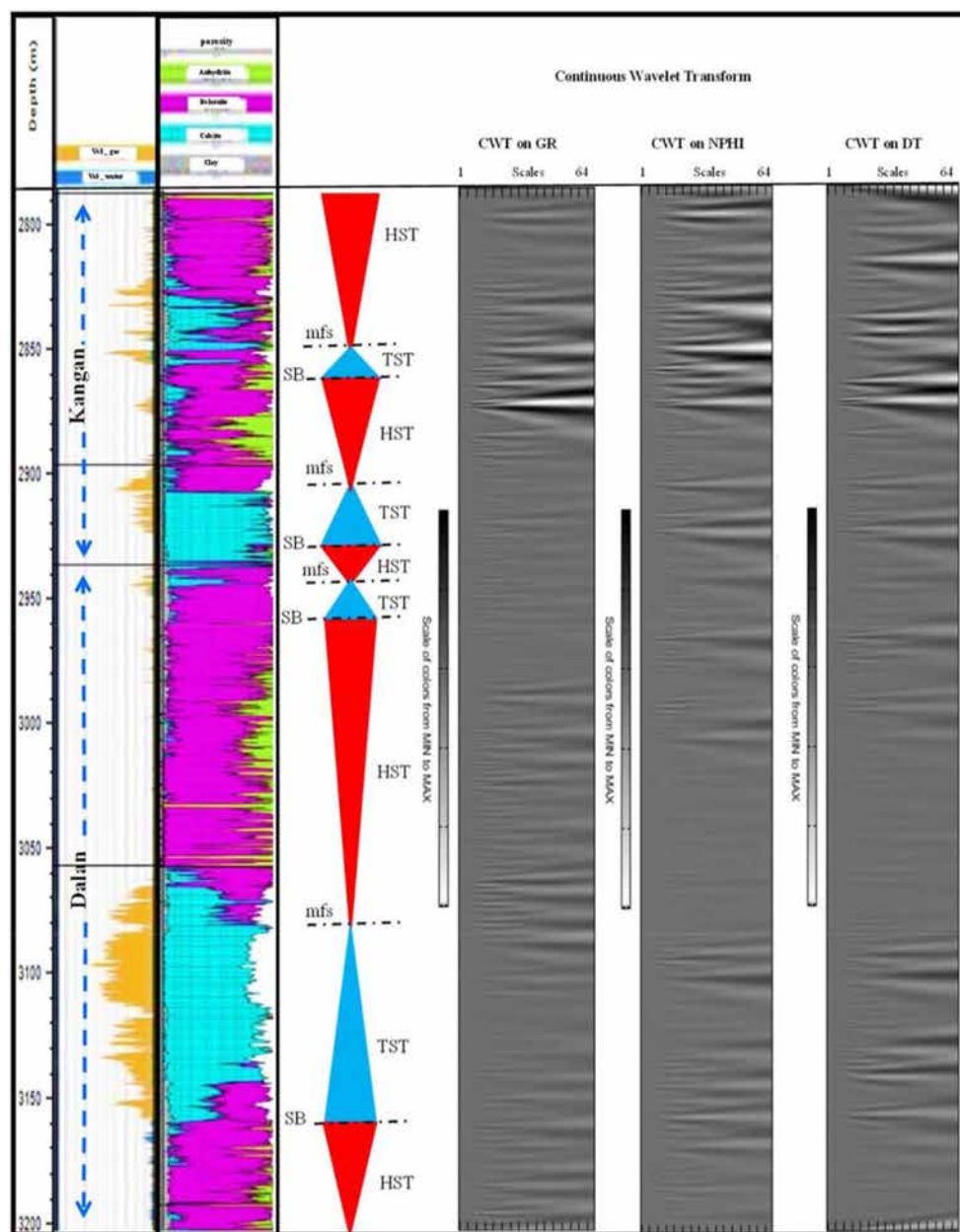
شکل ۵ تصویری از ضرایب CWT، در چاه B



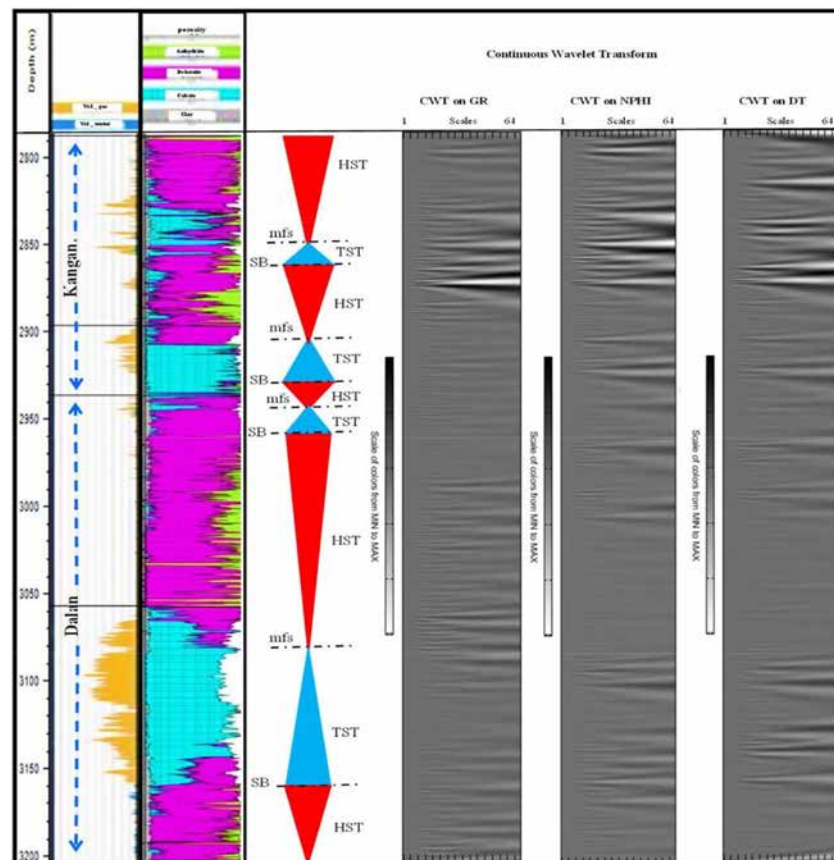
شکل ۶ اعمال DWT با موجک db-5

مقایسه با CWT بوده و در این حالت دارای تطابق بوده و نمودارها مطابقت دارند. در تمامی چاه‌ها میزان CWT برای ما بین ۱ تا ۶۴ بوده و در تمامی سکانس‌ها میزان CWT با تغییر رنگ همراه بوده که این میزان تغییر رنگ با لاگ‌های نوترون، گاما و سونیک که افزایشی بوده‌اند و لاگ چگالی که کاهشی بوده است کاملاً مطابقت دارد. در همین راستا همان‌گونه که می‌بینیم در جاهایی که ما دارای MFS بوده‌ایم میزان گاما نیز افزایشی بوده است که می‌توان بیان نمود زیرا لایه گاما تشکیل یافته است که دارای پتاسیم، توریوم و اورانیوم است میزان رادیواکتیو در اینجا بالا بوده و این منطقه می‌تواند دارای لایه‌های شیلی غنی از مواد آلی باشد. حال آنکه حتی در جاهایی که میزان لاگ نوترون و صوتی افزایش داشته و در طرف دیگر، میزان لاگ چگالی کاهش داشته است و میزان لاگ گاما نیز کاهشی بوده می‌توان بیان نمود این مناطق مناطق رسی کم متخلخل هستند که در اسکالوگرام این مناطق به‌صورت روشن به‌خوبی قابل مشاهده هستند.

مرزهای سکانسی از محتویات فرکانس پایین سیگنال‌ها به‌ویژه تقریب پنجم a_5 به بهترین وجه تشخیص داده می‌شوند. به‌طور معمول، تقریب پنجم مربوط به مرزهای سکانسی است که در تخلخل‌های بالاتر سنگ‌های کربناته سازند دالان و کنگان ایجاد می‌شود. توافق خوبی بین حداکثر سطح سیلابی و ضرایب موجک وجود دارد. نمایش رنگ ضرایب تبدیل موجک پیوسته از مقیاس ۶۴ تا ۱. یک ویژگی مخروطی شکل در اسکالوگرام مربوط به MFS ایجاد می‌شود. مرزهای سکانسی مربوط به اوج زون متخلخل است که با رنگ روشن اسکالوگرام مشخص می‌شود (شکل‌های ۸ و ۷). همان‌طور که می‌بینیم تمامی چاه‌ها از چهار سکانس تشکیل شدند که در ابتدا و انتهای هر سکانس SB و در میانه آن MFS که خودسکانس اصلی است قرار دارد. همان‌گونه که معلوم است در این چاه‌ها مرز سکانس‌ها در مقایسه با لاگ‌های گاما، نوترون و سونیک قابل رؤیت بوده و هرجایی که دارای افزایش بوده‌اند در لایه‌های چاه‌پیمایی چگالی کاهش داشته و از آن طرف در



شکل ۷ نتایج اعمال تبدیل موجک پیوسته CWT بر روی لاگ‌های GR, NPHI, DT همراه با ستون سنگ‌شناسی و سیالات برای سازندهای دالان و کنگان



شکل ۸ نتایج اعمال DWT بر روی لاگ‌های GR, NPHI, DT همراه با ستون سنگ‌شناسی و سیالات برای سازندهای دالان و کنگان

پس از در نظر گرفتن تصحیح شیل (لاگ گاما زون متخلخل) است زیرا فواصل شیل حاوی آب محصور است که به اشتباه به عنوان تخلخل در لاگ نوترون تفسیر می‌شود. در چاه D همانطور که می بینیم اسکالوگرام گاما در دو مرزسکانسی مطابقت خوبی دارد و به خوبی معلوم است درحالی که در دو مرز دیگر به خوبی آن دو مرز قبلی نیست و مرزهای سکانسی در اسکالوگرام نوترون در هر چهار سکانس به خوبی قابل رویت و نمایش می‌باشند. حال آنکه در چاه B در برخی نقاط اسکالوگرام گاما به خوبی با سکانس‌های معلوم شده تطابق دارد ولی در برخی نقاط دیگر نیز تطابق بوده ولی رنگ اصلی آن به تیرگی و وضوح در سکانس‌های قبلی نیست ولی با این حال می‌توان دریافت که در هر مرزسکانس اسکالوگرام تیره و روشن می‌شود.

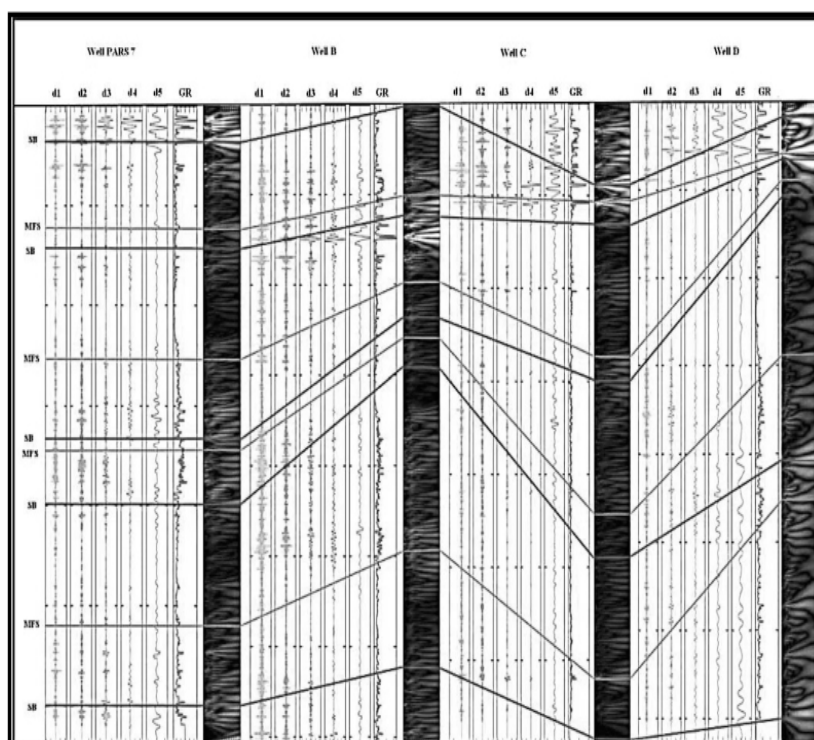
در زمان حرکت حداکثر خط ساحلی به سمت خشکی بسیاری از رسوبات دانه ریز مانند رس و شیل رسوب می‌کنند. به دلیل وجود شیل و رس‌های فعال رادیواکتیو و غالباً آلی، MFS با خواندن بیشترین اشعه گاما از جمله CGR (لاگ گاما اصلاح شده) یا SGR (مجموع لاگ گاما) و از این رو حجم بالاتر شیل نشان داده می‌شود. بر این اساس انتظار می‌رود که حداکثر رخداد شیلی با حداکثر سطح سیلابی در ارتباط باشد در حالی که فواصل آهکی و دولومیتی آزاد رس با تخلخل زیاد با مرزهای سکانسی انطباق دارد. شیل تخلخل بالاتر و خواندن چگالی کمتری را نشان می‌دهد. مرز سکانسی یک منطقه با تخلخل بالا است که با لاگ گاما پایین‌تر، تخلخل بیشتر نوترون پس از اصلاح اثر شیل، زمان انتقال صوتی بالاتر و لاگ چگالی کم مشخص می‌شود. بر این اساس، مرزهای سکانسی در ارتباط با لاگ تخلخل

ارتباط هستند که با همین در ارتباط بودن تمامی سکانس‌ها می‌توان عمق هر سکانس در هر چاه و تفاوت عمقی هر کدام از سکانس‌ها در هر چهار چاه را مشخص نموده و بتوانیم تعیین نماییم. چیزی که معلوم است، ارتباط قابل قبول بین سکانس‌ها تعیین شده در هر چهار چاه و تعیین مرز سکانس‌ها و سکانس‌های اصلی در هر چهار چاه می‌باشد. برای این منظور ابتدا ضرایب موجک گسسته و پیوسته به صورت جداگانه روی هم چیده شده و نرمال‌سازی شده‌اند. پس از آن هردو CWT و DWT بر روی حاصل ضرب ضرایب انباشته اعمال شدند. با استفاده از روش‌های موجک ترکیبی، توافق خوبی بین مرزهای سکانسی تعیین شده وجود دارد (شکل ۹).

نتیجه‌گیری

برای هر یک از چاه‌ها میزان CWT و DWT آنها در کنار همدیگر رسم گردیده است که با توجه به وجود لاگ‌های چاه‌پیمایی صوتی، نوترون و گاما

در چاه C نیز چهار سکانس تشخیص داده شد که در آن اسکالوگرام گاما و نوترون به خوبی و وضوح خوب قابل مشاهده است ولی فقط یک سکانس‌ها در اسکالوگرام سونیک مشاهده می‌شود. دیگر سکانس‌ها در اسکالوگرام سونیک به خوبی قابل رویت نیستند. در پارس جنوبی ۷ نیز همان گونه که در چاه C بیان شد ما دارای چهار سکانس اصلی هستیم که با اسکالوگرام گاما و نوترون تطابق داشته و به خوبی قابل رویت بوده ولی در لاگ سونیک در اسکالوگرام سونیک به خوبی مشاهده نمی‌شود و ما در اینجا دارای ضعف می‌باشیم. حال همان طور که در شکل معلوم است برای تمامی چاه‌ها نمودار تبدیل موجک گسسته و تبدیل موجک پیوسته رسم گردیده است. از طریق انطباق MFS و SB بین آنها یک ارتباط مشترک به وجود آمده به طوری که در هر چهار چاه میزان MFS را به همدیگر با یک خط وصل نموده و در ادامه تمامی مرزهای سکانسی SB را با هم انطباق می‌دهیم. حال می‌توانیم بینیم تمامی سکانس‌ها در چهار چاه با همدیگر چگونه در



شکل ۹ انطباق سیستم تراکت‌های چاه‌ها A,B,C,D براساس ضرایب موجک ترکیبی CWT-DWT در منطقه مورد مطالعه

کمترین نمودار سیگنال در تبدیل موجک گسسته قابل تشخیص خواهد بود. زمانی که شما دارای ۵ نمودار جزئی و یک نمودار as هستید که از جمع آنها می‌توان نمودار گاما را بازسازی نموده و آنها را مقایسه نمایید، در نمودار as در مرز سکانس‌ها همانگونه که مشاهده کردید دارای میزان نوترون بالایی خواهیم داشت که این خود می‌تواند به خاطر نوع لیتولوژی در منطقه دالان و کنگان باشد. حال همان‌گونه که بیان شد می‌توان دریافت که با به دست آوردن میزان تبدیل موجک پیوسته و مقایسه آن با تبدیل موجک گسسته در کنار لاگ‌های چاه‌پیمایی می‌توانیم سکانس‌ها را بخوبی و به‌طور کامل تشخیص داده و بیان نمائیم.

تبدیل موجک پیوسته لاگ گاما، نوترون و لاگ صوتی در برجسته‌سازی حداکثر سطح سیلابی موفق شناخته شده است. ضرایب CWT در مقیاس پایین (به سمت ۱) با ویژگی‌های مقیاس ریز در بردار سیگنال انطباق دارند. مقادیر مقیاس بالا (به سمت ۶۴) موجک را کشیده و با محتوای فرکانس پایین سیگنال ارتباط بهتری دارد. ضرایب CWT در مقیاس بالا ویژگی‌های مقیاس درشت را در سیگنال ورودی از لاگ چاه نشان می‌دهد. با استفاده از CWT، حداکثر سطح سیلابی از هر دو محتوای فرکانس بالا و فرکانس پایین سیگنال‌ها با موفقیت شناخته می‌شود.

چهار سکانس رده سوم در آنها تشخیص داده شده است که معمولاً در مرزهای سکانسی دارای محیط‌های متخلخل بوده و میزان لاگ نوترون و صوتی در آنها نیز زیاد می‌باشد و میزان لاگ گاما پایین و چگالی کم (زون متخلخل کم رس) است. در این مطالعه، مرزهای سکانسی با اوج زون متخلخل انطباق دارد که با رنگ‌های کم نور روی اسکالوگرام مشخص می‌شود. هنگام ارتباط پیک تخلخل زیاد موجود در مرزهای سکانسی براساس داده‌ها و لاگ‌های چاه‌پیمایی موجود باید دقت نمود زیرا بخشی از تخلخل بالاتر خود می‌تواند ناشی از شکستگی، انحلال و تبلور مجدد در دیاژنز باشد که شکستگی‌های دیاژنزی این تخلخل‌های مناسب را به‌وجود آورده باشند. از طرف دیگر، در این ۴ سکانس دارای MFS هستیم که خود مناطق MFS دارای میزان لاگ گامای بالا بوده و نشان‌دهنده این است که در این مناطق رادیواکتیو وجود داشته و این مناطق دارای میزان اورانیوم بالایی هستند که خود این امر نشان‌دهنده لایه‌های شیلی غنی از مواد آلی باشد. حال آنکه وجود تبدیل موجک پیوسته خود امر بسیار مفید و مؤثر در تشخیص سطح حداکثر سیلابی MFS است که از تطبیق آن با نمودار سیگنال موجود می‌توان MFS و همچنین SB مرز سکانسی را تشخیص داد. همچنین، سطح حداکثر سیلابی MFS از ارتباط بین بیشترین و

مراجع

- [1]. Alsharhan, A.S. (2006). Sedimentological character and hydrocarbon parameters of the middle Permian to Early Triassic Khuff Formation, United Arab Emirates, *GeoArabia*, 11, 121-158.
- [2]. Mehrabi, H., Mansouri, M., Rahimpour-Bonab, H., Tavakoli, V., & Hassanzadeh, M. (2016). Chemical compaction features as potential barriers in the Permian-Triassic reservoirs of Southern Iran, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 145, 95-113.
- [3]. Tavakoli, V., Rezaei, M., & Rahimpour-Bonab, H. (2021). Comparison of different permeability estimation models based on pore throats in Dalan and Kangan Formations, the Central Persian Gulf, *Journal of Petroleum Research*.
- [4]. Nazemi, M., Tavakoli, V., Rahimpour-Bonab, H., & Sharifi-Yazdi, M. (2021). Integrating petrophysical attributes with saturation data in a geological framework, Permian-Triassic reservoirs of the central Persian Gulf, *Journal of African Earth Sciences*, 179, 104203.
- [5]. Falahatkhah, O., Kadkhodai, A., Ciabeghods, A.A., & Mingsong, Li. (2021). Cyclostratigraphy of the lower Triassic Kangan Formation in the Salman gas field, eastern Persian Gulf, Iran, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 561, 110045.
- [6]. Xia, L., Yiren, F., Shaogui, D., & Tongshan, W. (2009). Automatic demarcation of sequence stratigraphy

- using the method of well logging multiscale data fusion, *Petroleum Exploration and Development*, 36, 221-227.
- [7]. Prokoph, A., & Thurow, J. (2000). Diachronous pattern of Milankovitch cyclicity in late Albian pelagic marlstones of the North German Basin, *Sedimentary Geology*, 134, 287-303.
- [8]. Niebuhr, B., & Prokoph, A. (1997). Periodic-cyclic and chaotic successions of Upper Cretaceous (Cenomanian to Campanian) pelagic sediments in the North German Basin, *Cretaceous Research*, 18: 731-750.
- [9]. Soroush, H., Rasouli, V. & Tokhmchi, B. (2010). A data processing algorithm proposed for identification of breakout zones in tight formations, A case study in Barnett gas shale, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 74, 154-162.
- [10]. Octavian Catuneanu & Massimo Zecchin (2016) Unique vs. non-unique stratigraphic geometries: Relevance to sequence stratigraphy, *Sequence Stratigraphy, Marine and Petroleum Geology*, Elsevier, 78, 184-195, doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.09.019.
- [11]. Catuneanu, O. (2017). Sequence stratigraphy: Guidelines for a standard methodology. In *Stratigraphy & timescales*, 1st edition, Chapter One, University of Alberta, Edmonton, Canada, 2, 1-57. ISSN: 2468-5178
- [12]. Catuneanu, O. (2019). Model-independent sequence stratigraphy. *Earth-science reviews*, 188, 312-388, doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.09.017.
- [13]. Catuneanu, O., Abreu, V., Bhattacharya, J.P., Blum, M.D., Dalrymple, R.W., Eriksson, P.G. & Winker, C. (2009) Towards the standardization of sequence stratigraphy, *Earth-Science Reviews*, 92(1-2): 1-33, doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.10.003.
- [14]. Version, C. (2010). C User Guide, Enres International Company.
- [۱۵]. رحمانی، ع. (۱۳۹۱). آشنایی با نرم افزار سیکلولاگ و کاربردهای آن در صنعت نفت مطالعات چینه‌نگاری سکانسی، مطالعه موردی مخزن آسماری میدان نفتی پارسی، شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، ۱۹.
- [16]. Wang, S., Qingchun, J., Zhiyong, C., Zecheng, W., Hua, J., Congsheng, B., Qingfu, F., & Yulin, W. (2015). Sequence stratigraphic features of the Middle Permian Maokou Formation in the Sichuan Basin and their controls on source rocks and reservoirs, *Natural Gas Industry*, 2(5): 421-429, doi.org/10.1016/j.ngib.2015.09.018.
- [17]. Yuan, R., Zhu, R., Xie, S., Hu, W., Zhou, F., & Yu, T. (2019). Utilizing maximum entropy spectral analysis (MESA) to identify Milankovitch cycles in Lower Member of Miocene Zhujiang Formation in north slope of Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin, South China Sea, *De Gruyter, Open Geosci*, 11, 877-887, /doi.org/10.1515/geo-2019-0068.
- [18]. Aali, J., Rahimpour-Bonab, H., & Kamali, M. R. (2006). Geochemistry and origin of the world's largest gas field from Persian Gulf, Iran, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 50,(3-4): 161-175, doi.org/10.1016/j.petrol.2005.12.004.
- [19]. Alsharhan, A. S. & Nairn, A. E. M. (1997). *Sedimentary Basins and Petroleum Geology of the Middle East*, Elsevier, Netherlands, 843.
- [20]. Al-Jallal, I. A. (1995). The Khuff Formation: Its regional reservoir potential in Saudi Arabia and other Gulf countries, depositional and stratigraphic approach, in M. I. Al-Huseini, ed, *Geo'94, Middle East Petroleum Geosciences: Bahrain*, Gulf PetroLink, 1, 103-119.
- [21]. Koehrer, B., Heymann, C., Prousa, F. & Aigner, T. (2010). Multiple-scale facies and reservoir quality variations within a dolomite body- Outcrop analog study from the Middle Triassic, SW German Basin, *Marine and Petroleum Geology*, 27(2): 386-411.
- [22]. Rahimpour-Bonab, H., Asadi-Eskandar, A., & Sonei, R. (2009). Effects of the Permian-Triassic boundary on reservoir characteristics of the South Pars gas field, Persian Gulf, *Geological*, 44(3): 341-364, doi.org/10.1002/gj.1148.
- [23]. Rahimpour-Bonab, H., Esrafil-Dizaji, B., Tavakoli, V. (2010). Dolomitization and anhydrite precipitation in Permo-Triassic carbonates at the South Pars gasfield, offshore Iran: controls on reservoir quality, *Journal of Petroleum Geology*, 33(1): 43-66, doi.org/10.1111/j.1747-5457.2010.00463.x.
- [24]. Ziegler, M. A. (2001). Late Permian to Holocene paleofacies evolution of the Arabian Plate and its hydrocarbon occurrences, *Geo -Arabia*, 6 (3): 445-504.
- [25]. Szabo, F. & Kheradpir, A. (1978). Permian and Triassic stratigraphy, Zagros basin, south-west Iran, *Journal of Petroleum Geology*, 1(2): 57-82, doi.org/10.1111/j.1747-5457.1978.tb00611.x.
- [26]. Kashfi, M.S. (1992). Geology of the Permian "Super-Giant" gas reservoirs in the greater Persian Gulf area, *Journal of Petroleum Geology*, 15(3), 465-480.
- [27]. Konert, G., Affi, A.M., Al-Hajri, S.A., de Groot K.M., Al Naim A.A., & Droste, H.J. (2001). Paleozoic stratigraphy and hydrocarbon habitat of the Arabian Plate, *AAPG Memoir*, 74, 483-515.
- [28]. Edgell, H. (1996). Salt tectonism in the Persian Gulf basin, In: Alsop, I, Blundell, D & Davison, I (Eds) *Salt Tectonics*, Geological Society, London, Special Publications, 100: 129-151.

- [29]. Insalaco, E., Virgone, A., Courme, B., Gaillot, J., Kamali, M., Moallemi, A., & Monibi, S. (2006), Upper Dalan member and Kangan formation between the Zagros Mountains and offshore Fars, Iran, Depositional System, Biostratigraphy and Stratigraphic Architecture, *GeoArabia*, 11(2), 75-176.
- [30]. Kadkhodaie, A., & Rezaee, R. (2017). Intelligent sequence stratigraphy through a wavelet-based decomposition of well log data, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 40, 38-50.
- [31]. Matlab user's guide (2015). Wavelet Transform Toolbox, The Mathworks Inc.
- [32]. Chanh, S.G., Yu, B., & Vetterli, M. (2000). Adaptive wavelet thresholding for image denoising and compression, *IEEE Trans, Image Process*, 9, 1532-1546.
- [33]. Nio, S. D., Brouwer, J.H., Smith, D.G., De Jong, M.G., Bohm, A.R. (2005). Spectral trend attribute analysis applications in the stratigraphic analysis of wireline logs, *First Break*, 23, 7175.
- [34]. Nio, S.D., Bohm, A.R., Brouwer, J.H., De Jong, M.G., & Smith, D.G. (2006). Climate stratigraphy, principles and applications in subsurface correlation, *EAGE Short Course Series*, 1, 1- 130.
- [35]. De Jong, M., Smith, D., Djin Nio, S. & Hardy, N. (2006). Subsurface correlation of the Triassic of the UK southern central graben, *New Look at an Old Problem*, 24(6): 103-109.

مطالعه رخساره‌ها، محیط رسوبی و زون‌بندی مخزن بخش بالایی سازند سورمه (سازند عرب) در یکی از میادین خلیج فارس

علیرضا شاکری، سمیه پرهام* و کنایون رضایی‌پرتو

گروه پژوهش زمین‌شناسی نفت، پژوهشکده علوم زمین، پردیس توسعه صنایع بالادستی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۰۴

چکیده

سازند سورمه یکی از سازندهای مخزنی عمده در خلیج فارس است. در این پژوهش، رخساره‌ها، محیط‌های رسوبی و فرآیندهای دیاژنتیکی موثر بر این سازند در یکی از میادین موجود در خلیج فارس مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت زون‌بندی مخزن انجام گردید. مطالعه رسوب‌شناسی مغزه‌ها و مقاطع نازک ۳ حلقه چاه از این میدان منجر به شناسایی ۸ رخساره شده است. این رخساره‌ها در چهار کمر بند رخساره‌ای سوپراتایدال، پهنه جزرومدی، لاگون و تپه‌های سدی زیرآبی نهشته شده‌اند که در یک پلاتفرم کربناته از نوع رمپ هم‌شیب و در شرایط آب‌وهوایی گرم و خشک ته‌نشست یافته‌اند. فرآیندهای دیاژنتیکی موثر بر این رسوبات شامل میکریتی شدن، دولومیتی شدن، نئومورفیسم، فشردگی، سیمانی شدن و انحلال است. از میان این فرآیندها دولومیتی شدن و انحلال تاثیر مثبت و سیمانی شدن (به ویژه سیمان انیدریتی) و فشردگی تاثیر منفی بر کیفیت مخزنی داشته‌اند. براساس داده‌های سنگ‌شناسی، رخساره‌ها و داده‌های تخلخل و تراوایی، ۶ گروه سنگی در این توالی شناسایی شده است. تلفیق داده‌های مذکور، منجر به تفکیک ۷ زون مخزنی در این توالی گردید که هر کدام نشان‌دهنده یک چرخه به سمت بالا کم‌عمق‌شونده است. هر زون از یک لایه دولومیت با کیفیت مخزنی متوسط تا عالی تشکیل شده که توسط یک لایه انیدریتی پوشیده شده که نقش لایه غیرمخزنی یا سدی دارد. بر این اساس، سنگ‌شناسی، رخساره و دیاژنز به ترتیب از عوامل اصلی کنترل‌کننده مخزن در در توالی مورد مطالعه است.

کلمات کلیدی: خلیج فارس، سازند عرب، محیط رسوبی، رخساره‌ها، دیاژنز، زون‌بندی مخزن

مقدمه

مقطع نمونه سازند عرب در چاه شماره هفت دمام (واقع در میدان دمام در شرق عربستان) با ضخامت ۱۲۷ m و سنگ‌شناسی آهک، دولومیت و انیدریت قرار دارد [۲]. در میدان مورد مطالعه سازند عرب، به‌عنوان مخزن اصلی محسوب می‌شود و بنابراین با هدف بررسی کیفیت مخزنی و تعیین لایه‌های

سازند سورمه یکی از سازندهای مخزنی عمده در خلیج فارس است [۱]. بخش بالایی این سازند معادل سازند عرب در جنوب خلیج فارس است.

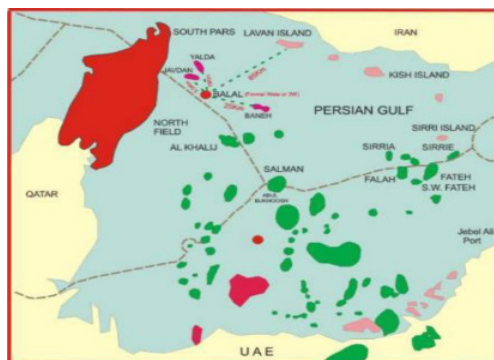
*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
parhams@ripi.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4856.3169)

و عوامل مؤثر بر کیفیت مخزنی [۱۷-۲۲] به بررسی آن پرداخته شده است. در میدان مورد مطالعه این سازند از دولومیت و میان لایه‌های انیدریت و سنگ آهک چاکی تشکیل شده است. با توجه به اهمیت مخزنی این سازند، در این مطالعه به بررسی رخساره‌ها و فرآیندهای دیاژنزی و عوامل تأثیرگذار بر روی کیفیت مخزنی، تعیین گروه‌های سنگی و زون‌بندی مخزن این سازند در میدان مورد مطالعه پرداخته شده است. میدان نفتی مورد مطالعه در خلیج فارس در نزدیکی مرز آبی ایران و قطر و در جنوب غرب جزیره لاوان قرار دارد. محدوده میدان مورد مطالعه عبارت از فواصل جغرافیایی $26^{\circ} 12' 30''$ تا $26^{\circ} 23' 50''$ عرض شمالی و $52^{\circ} 27' 50''$ تا $52^{\circ} 20' 36''$ طول شرقی است. در شکل ۱ موقعیت جغرافیایی منطقه نشان داده شده است.

چینه‌نگاری سازند سورمه

برش نمونه این سازند در شمال غرب دامنه شمالی کوه سورمه قرار دارد. از دولومیت و آهک دولومیتی تشکیل شده است. بهترین گسترش یافتگی سازند سورمه در استان فارس است و همچنین در شرق خوزستان و شمال لرستان این سازند وجود دارد و به سمت عراق و جنوب لرستان به وسیله شیل، آهک و رسوبات تبخیری جانشین می شود [۲۳]. در بخش های وسیعی از ناحیه فارس، سنگ های ژوراسیک میانی- بالایی از سنگ های کربناتی تشکیل شده است.

مخزن، این بخش از نظر رسوب‌شناسی مورد مطالعه قرار گرفته است. کیفیت مخزنی نهشته‌های کربناته عموماً تحت کنترل چند عامل است که مهم‌ترین آنها نوع رخساره‌های رسوبی، گسترش و توزیع فضایی آنها و همچنین عوامل دیاژنزی ثانویه و شکستگی است [۵-۳]. به دلیل پتانسیل بالای نفتی و گستردگی حوضه رسوبی این سازند در خلیج فارس مطالعات متعددی به‌ویژه در کشورهای حاشیه جنوبی خلیج فارس از جمله قطر و عربستان صورت گرفته است [۶-۱۱]. در این مطالعات از جنبه‌های مختلف از جمله بررسی توالی‌های کربناته-تبخیری و چینه‌نگاری سکانسی [۴]، توصیف واحد مخزنی عرب-D و ارتباط رخساره‌های ناحیه‌ای و چینه‌نگاری سکانسی در این واحد [۵ و ۶]، ویژگی‌های مخزنی و عوامل کنترل‌کننده تخلخل در کمپلس‌های اییدی [۸ و ۹] پرداخته شده است. برای نمونه در یکی از جدیدترین مطالعات مطالعه ال‌موجل و همکاران [۱۱] به بررسی رسوب‌شناسی چینه‌نگاری سکانسی با وضوح بالای این توالی در بخش مرکزی عربستان پرداخته شده و محیط آن را یک حوضه درون‌شلفی در یک پلاتفرم اپیریک گسترده در محیط گرمسیری و نیمه خشک معرفی کرده است. توالی از چند سکانس رده سوم تشکیل شده است که توسط یوستازی مبتنی بر آب و هوا و تکتونیک کنترل می‌شود. در ایران نیز مطالعاتی روی این سازند و معادل آن یعنی بخش بالایی سازند سورمه در ناحیه زاگرس انجام شده و از جنبه‌های مختلف رسوب‌شناسی [۱۲-۱۶]



شکل ۱ موقعیت جغرافیایی میدان مورد مطالعه

رسوبات سازند مذکور است. در نام‌گذاری نمونه‌ها از طبقه‌بندی دانه‌ام [۲۶] و امری و کلوان [۲۷] استفاده شده است. برای بازسازی محیط رسوبی از مدل ویلسون [۲۸] و فلوگل [۲۹] استفاده گردیده است. از داده‌های تخلخل و تراوایی حاصل از آنالیز معمول مغزه کلیه سرپلاگ‌های موجود جهت بررسی کیفیت مخزنی و ترسیم نمودارها استفاده شد. برای زون‌بندی مخزن از تلفیق داده‌های رسوب‌شناسی، داده‌های تخلخل و تراوایی مغزه، و لاگ‌های پتروفیزیکی از جمله اشعه گاما، نوترون، چگالی، صوتی استفاده شده است.

رخساره‌ها

براساس مطالعه مغزه‌ها و مقاطع نازک هفت رخساره در توالی مورد مطالعه مورد شناسایی قرار گرفت. این رخساره‌ها در ادامه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند. با استفاده از داده‌های تخلخل و تراوایی، به ویژگی‌های مخزنی هر رخساره نیز اشاره شده و دیگرام تخلخل در برابر تراوایی برای هر رخساره تهیه و ارائه گردیده است.

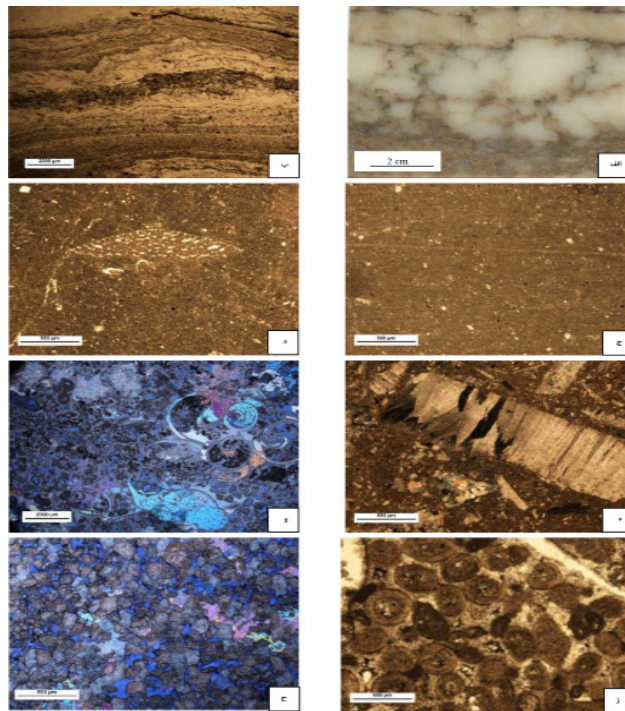
MF1 - انیدریت

انیدریت به دو صورت عمده در اینتروال مورد مطالعه دیده می‌شود؛ ۱- به صورت انیدریت متوسط تا ضخیم لایه که ضخامت آن گاهی به بیش از ۱ m هم می‌رسد. ۲- به صورت ندول‌های منفرد در اندازه‌های مختلف به صورت پراکنده در ماتریکس دولومیتی. گاهی از به هم پیوستن ندول‌ها بافت انترولیتی ایجاد شده است. گاهی نیز ندول‌های انیدریتی بافت لانه مرغی^۱ نشان می‌دهند. سودومورف‌های انیدریت به دلیل جانشینی با ژیپس نیز در مغزه‌ها دیده می‌شود. در مقطع نازک ندول‌های انیدریتی از بلورهای سوزنی با جهت‌گیری موازی تا نیمه‌موازی و بعضاً تصادفی تشکیل شده‌اند (شکل ۲- الف).

این سازند در فارس ساحلی با اندریت هیث پوشیده می‌شود. در محل برش الگو واقع در ۱۲۰ km جنوب غربی شیراز سازند سورمه با ۷۶۲ m ضخامت از سنگ آهک دولومیتی و دولومیت تشکیل شده است. این سازند یک بخش سنگ آهک رسی نازک لایه و با مقاومت ضعیف در قسمت میانی دارد. در اثر لایه آهکی رسی یاد شده، سازند سورمه سیمای سه قسمتی دارد. قسمت پایینی سازند با لایه‌های دارای دوکفه‌ای لیتوتیس مشخص می‌شود. مرز بالایی سازند یکسان نیست. گاهی این مرز با سازند هیث است و گاهی با سازند فلهیان. در حالت دوم گذار از ژوراسیک بالا به کرتاسه دارای Thimininnid که معرف محیط دریایی عمیق است، به عنوان گذر انتخاب می‌شود. زون‌های زیستی نشانگر آن هستند که بخش بالایی سازند سورمه معرف تمام دوره ژوراسیک است و هم‌ارز سازند عرب در عربستان و دیگر کشورهای عربی است و مخزن بسیار عظیم نفت را در خود دارند [۲۴].

روش مطالعه

در این تحقیق حدود ۳۲۴ m از مغزه‌های مربوط به سه حلقه چاه در میدان مورد مطالعه، مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مختلف شامل سنگ‌شناسی، بافت، رخساره‌ها، انواع آلوکم‌ها و درصد آنها و نیز پارامترهای دیاژنتیکی مانند انحلال، انواع تخلخل و درصد آنها ثبت گردیدند. جهت تهیه مستندات از پدیده‌های مختلف، از مغزه‌ها عکس گرفته شد. تعداد ۵۵۴ مقطع نازک از مغزه‌ها تهیه گردید و نمونه‌ها با آلزارین قرمز به روش دیکسون [۲۵] رنگ‌آمیزی شدند. به منظور بررسی تخلخل، ۱۰ نمونه سرپلاگ برای تزریق اپوکسی رزین آبی انتخاب و از آن مقطع نازک تهیه گردید. مقاطع نازک توسط میکروسکوپ پلاریزان مطالعه شده‌اند. هدف از مطالعه پتروگرافی این سازند شناخت اجزاء، بررسی فراوانی و اندازه آن‌ها در هر رخساره و همچنین شناخت و بررسی شواهد دیاژنتیکی در



شکل ۲ تصاویر رخساره‌های شناسایی شده در ناحیه مورد مطالعه. الف- تصویر ماکروسکوپی (مغزه) از لایه انیدریت با بافت روده‌ای. ب- تصویر میکروسکوپی از رخساره باندستون استروماتولیتی، PPL. ج- رخساره دولومادستون بیوکلستی، PPL. د- رخساره وکستون بیوکلستی، PPL. ه- رخساره پکستون تا رودستون بیوکلستی، XPL. و- گرینستون بیوکلستی الییدی، PPL. ز- گرینستون الییدی، PPL. ح- دولوستون بلورین همراه با تخلخل بین‌بلوری PPL.

MF2 - باندستون استروماتولیتی

این رخساره از لامیناسون‌ها و آثار فیلامنت‌های جلبکی به‌صورت نوارهای تیره و روشن تشکیل شده است (شکل ۲-ب). بافت فنسترال در این رخساره مشاهده می‌شود که در غالب موارد با سیمان انیدریتی پر شده است. استروماتولیت‌ها با دولومیت جانشین شده‌اند. جانشینی بافت اولیه با انیدریت نیز در این رخساره معمول است. این رخساره به‌صورت متناوب با لایه‌های انیدریتی دیده می‌شود. نمودار تخلخل تراوایی در شکل ۳-الف ارائه شده است.

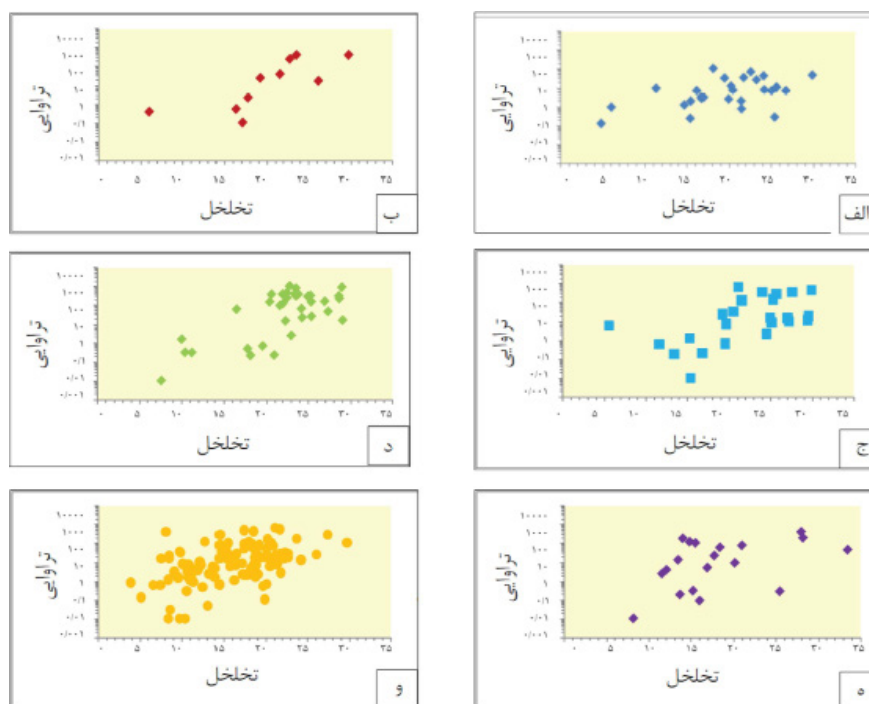
MF3 - دولومادستون بیوکلستی

این رخساره متشکل از دولومادستون است که کمتر از ۱۰٪ خرده‌های اسکلتی به‌همراه دارد (شکل ۲-ج). خرده‌های اسکلتی شامل قطعات اکینودرم و پلسی‌پود است. اندازه بلورهای دولومیت ریز بوده و در زیر میکروسکوپ بلورها قابل رویت نیستند. ندول‌های انیدریتی در اندازه‌های مختلف (از چند

میلی‌متر تا چند سانتی‌متر) به‌طور پراکنده در این رخساره دیده می‌شود. بافت فنسترال، آثار فیلامنت‌های جلبکی و آثار کانی‌های تبخیری در بعضی قسمت‌ها مشاهده می‌شود. جانشینی با انیدریت و برشی شدن ناشی از انحلال بخش‌های انیدریتی از پدیده‌های دیاژنتیکی معمول در این رخساره است. در مغزه دولومادستون سخت و چگال بوده و به رنگ قهوه‌ای روشن تا بژ دیده می‌شود. فرآیندهای انحلال و دولومیتی شدن باعث ایجاد تخلخل‌های حفره‌ای و بین‌بلوری در این رخساره شده که متعاقب آن کیفیت مخزنی در این رخساره افزایش یافته است. میانگین تخلخل در این رخساره ۱۹/۶٪ و میانگین تراوایی mD ۱۶/۵ است (شکل ۳-ب).

MF4 - وکستون تا پکستون بیوکلستی

بافت این رخساره از وکستون تا پکستون در تغییر بوده و آلوکم‌های اصلی این رخساره را خرده‌های فسیلی (۲۰-۵۰٪) تشکیل می‌دهند.



شکل ۳ نمودار تخلخل تراوایی ارایه شده برای رخساره‌های شناسایی شده- الف) رخساره MF2، ب) رخساره MF3، ج) رخساره MF4، د) رخساره MF5، ه) رخساره MF6، و) رخساره MF7

پلسی بود و اکینودرم اجزای اصلی تشکیل دهنده این رخساره هستند. بافت رودستونی از تجمع قطعات با اندازه‌های بیشتر از ۲ mm تا چند سانتی‌متر موجوداتی چون *Clypenia jurassica* و *Coral* ایجاد شده است. از آلوکم‌های غیراسکلتی می‌توان به پلویید و اینتراکلت است اشاره نمود. دولومیتی شدن یکی از فرآیندهای دیاژنتیکی اصلی است که روی این رخساره اثرگذار بوده و کل رخساره را جانشین کرده است (شکل ۲-ه). رگچه‌های انحلالی، استیلولیت، انواع دولومیت (بی‌شکل، شکل‌دار و نیمه‌شکل‌دار) و آثار آغشتگی به نفت در این رخساره قابل گزارش است. انواع اصلی تخلخل در این رخساره تخلخل‌های انحلالی (حفره‌ای)، بین‌دانه‌ای و درون‌دانه‌ای است. میانگین تخلخل حدود ۲۱/۶٪ و میانگین تراوایی ۸۲/۸۰ mD است (شکل ۳-د).

MF6 - پکستون و گرینستون بیوکلتی پلوییدی

اینتراکلتی

این رخساره بافتی دانه‌پشتیبان داشته و از پکستون تا رودستون در تغییر است. خرده‌های اسکلتی جانورانی چون: جلبک سبز، مرجان، گاستروپود،

از مهم‌ترین خرده‌های فسیلی مشاهده شده در این رخساره می‌توان به فرامینیفرای بنتیک مانند *Miliolid* و *Textularia sp.* اشاره کرد. قطعاتی از جلبک سبز (*Clypenia jurassica*) gastropod، bivalve، echinoderm و Stomatopod سایر اجزایی هستند که در این رخساره وجود دارند. بیوکلت‌ها عمدتاً در محیط دریایی تحت تأثیر فرآیند میکریتی شدن قرار گرفته‌اند (شکل ۲-د). پلویید و کوارتز در اندازه سیلت نیز در این رخساره قابل مشاهده است. دولومیتی شدن و انحلال از فرآیندهای دیاژنتیکی هستند که روی این رخساره اثرگذار بوده است. تخلخل حفره‌ای و درون‌دانه‌ای ناشی از انحلال از بخش‌های مهم در این رخساره هستند. اگرچه بخشی از تخلخل به وسیله سیمان کلسیت اسپاری پر شده است. تخلخل متوسط در این رخساره ۲۰٪ و تراوایی متوسط ۱۱۵/۴ mD است (شکل ۳-ج).

MF5 - پکستون تا رودستون بیوکلتی

این رخساره بافتی دانه‌پشتیبان داشته و از پکستون تا رودستون در تغییر است. خرده‌های اسکلتی جانورانی چون: جلبک سبز، مرجان، گاستروپود،

کوچکتر است [۳]. بازسازی محیط رسوبی دیرینه براساس بررسی بافت، عناصر تشکیل‌دهنده، ساختمان‌های رسوبی و محتوای فسیلی که در هر زیرمحیط در پلاتفرم کربناته تشکیل می‌شود و مقایسه با توالی‌های تفسیر شده معادل‌های امروزی آن امکان‌پذیر می‌شود. براساس مطالعات پتروگرافی انجام شده بر روی مغزه‌ها و مقاطع نازک، ۸ رخساره در نمونه‌های این سازند شناسایی گردید. از مقایسه این رخساره‌ها با کمر بند رخساره‌ای ویلسون [۲۸] و فلوگل [۲۹] چنین نتیجه گرفته می‌شود که این رخساره‌ها در چهار کمر بند رخساره‌ای مربوط به محیط سوپراتایدال، پهنه جزرومدی، لاگون و تپه‌های سدی بیوکلاستی و اییدی مجزا ته‌نشست یافته‌اند. بر این اساس پتروفاسیس انیدریت (F1) چه به صورت لایه‌ای و چه به صورت ندولی و با بافت‌های روده‌ای^۱ و لانه‌مرغی و MF2 بایندستون استروماتولیتی در محیط سوپراتایدال و در آب و هوای گرم و خشک نهشته شده‌اند [۳۰ و ۳۱]. دولومادستون (MF3) با شواهدی چون دولومیت ریزبلور، فابریک فنسترال، وجود ندول‌های انیدریت و آثار فیلامنت‌ها جلبکی در محیط بالای پهنه جزرومدی نهشته شده‌اند [۲۹]. رخساره‌های محیط لاگون با حضور فرامینیفرهای بنتیک فراوان و متنوع مانند Miliolid، Textularia sp وجود گل آهکی، پلوئید و جلبک سبز (Clipina jurasica) مشخص می‌شوند. بر این اساس چنین نتیجه‌گیری می‌شود که رخساره‌های MF4 و MF5 در یک محیط لاگون کم‌انرژی نهشته شده‌اند. بافت دانه‌پشتیان گرینستونی در رخساره MF6 و MF7، عدم وجود گل کربناته و وجود ایید و فراوانی قطعات اینتراکلاستی حاکی از شرایط پرانرژی محیط است [۲۹ و ۳۲]. وجود قطعات فرامینیفرای کفزی و نیز ویژگی‌های مذکور دال بر تشکیل این رخساره در تپه‌های سدی زیرآبی اییدی و بیوکلاستی و کانال‌های جزرومدی است [۲۹ و ۳۲].

اجزای آن متوسط تا درشت‌دانه گرد تا نیمه‌گرد شده هستند. مهم‌ترین آلوکم‌های آن خرده‌های فسیلی است که می‌توان به خرده‌های Clipina jurasica، Pelecypod debris، Miliolid، Noutiloculina cf. Circularis، Echinoderam اشاره نمود (شکل ۲- و). آلوکم‌ها به‌طور عمده میکریتی شده‌اند. به میزان کمتر اینتراکلاست و پلوئید نیز در نمونه‌ها قابل گزارش است. سیمان حاشیه‌ای هم‌ضامت اطراف آلوکم‌ها مشاهده می‌شود. دولومیتی شدن از مهم‌ترین فرآیندهای دیاژنتیکی موثر روی این رخساره است. فرآیند دولومیتی شدن به حدی است که در برخی موارد تنها شبحی از آلوکم‌ها برجای مانده است. جانشینی با انیدریت و انحلال از فرآیندهای دیاژنتیکی موثر بر این رخساره است. تخلخل بین‌دانه‌ای و انحلالی تخلخل‌های اصلی هستند. تخلخل بین‌دانه‌ای به‌طور عمده به وسیله سیمان انیدریتی پر شده یا کاهش یافته است. میانگین تخلخل در این رخساره ۲۱/۸٪ و میانگین تراوایی mD ۲۱۳/۵ است (شکل ۳- و).

MF8 - دولومیت بلورین

این رخساره در مغزه به صورت دولوستون سخت به رنگ قهوه‌ای روشن تا کرمی دیده می‌شود و بر اثر فرآیند دولومیتی شدن ثانویه تشکیل شده است (شکل ۲- ج). دولومیتی شدن به صورت تخریب کننده فابریک سنگ بوده و در اکثر نمونه‌ها بافت آهکی قبلی از بین رفته و آلوکم‌ها قابل شناسایی نیستند. تخلخل بین‌بلوری، دورن‌بلوری و انحلالی از مهم‌ترین تخلخل‌های موجود در این رخساره است. تخلخل در این رخساره بین ۰/۱٪ تا ۲۹/۷۳٪ با میانگین ۱۶/۱٪ و تراوایی بین ۰/۱ تا ۷۰۰ با میانگین mD ۵۹/۸ در تغییر است.

محیط رسوبی

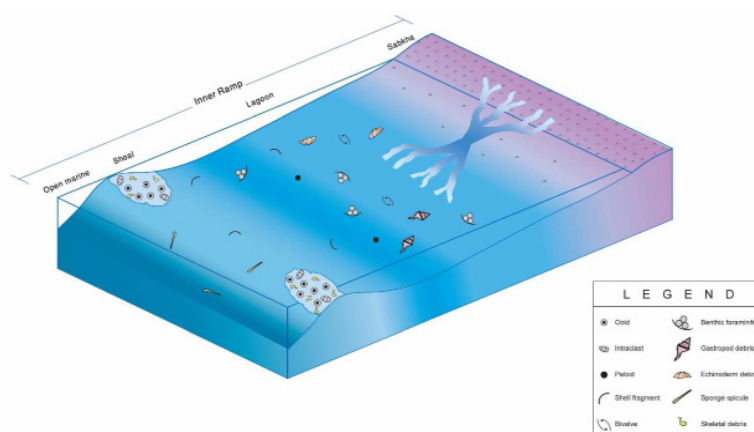
بیشتر مخازن کربناته منشأ دریایی دارند در نتیجه تشخیص محیط‌ها به زیرمحیط‌های کوچکتر دلیل اصلی تقسیم محیط‌های دریایی به بخش‌های

گسترش بالای این رخساره نشان‌دهنده بزرگ بودن و پراکندگی بالای این تپه‌ها در زمان رسوب‌گذاری در پلاتفرم کریناته است. مقایسه مطالعه محیط رسوبی توالی این میدان با سایر مطالعات از جمله مطالعه انجام شده توسط اسعدی و همکاران [۳۳] نشان می‌دهد که بخش‌های رمپ خارجی در این منطقه مشاهده نشده در حالی که در مطالعات دیگر این بخش گزارش شده است. بر این اساس یک مدل مفهومی سه‌بعدی برای نهشته شدن رسوبات سازند سورمه در زمان رسوب‌گذاری در شکل ۴ ارائه شده است.

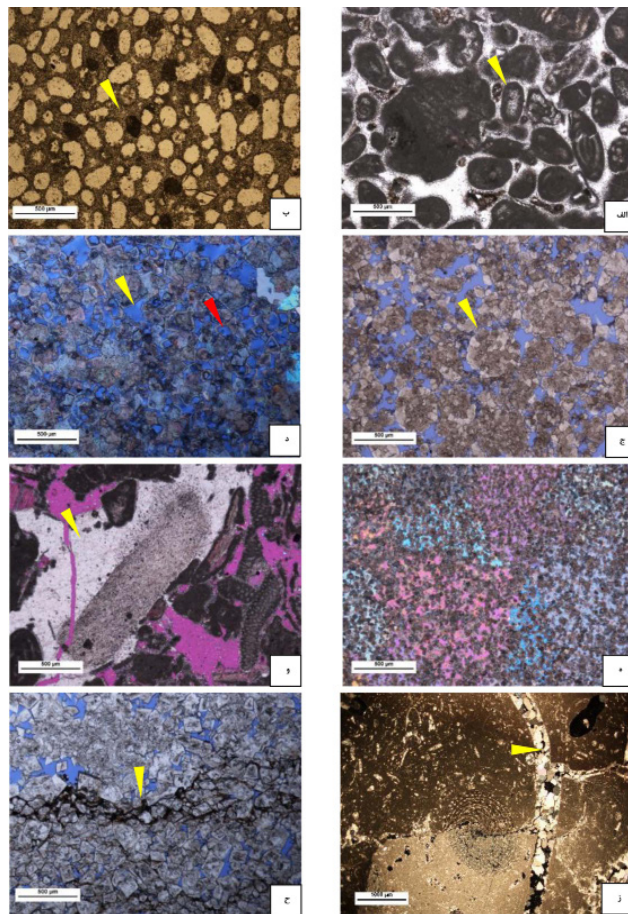
فرآیندهای دیاژنتیکی

براساس مطالعات انجام شده بر روی مغزه‌ها و مقاطع نازک میکروسکوپی فرآیندهای دیاژنتیکی مختلفی روی این سازند تأثیرگذار بوده است. از جمله این فرآیندها می‌توان به میکریتی شدن، دولومیتی شدن، انحلال، سیمانی شدن، نفومورفیسم و فشردگی اشاره کرد. این فرآیندها در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند. میکریتی شدن: این فرآیند در نتیجه عملکرد جلبک‌ها، قارچ‌ها و باکتری‌ها در محیط دیاژنتیکی دریایی رخ داده است [۳۲]. آلوم‌های میکریتی شده به‌وفور در رخساره‌های مختلف از جمله MF4 و MF5 دیده می‌شود (شکل ۵-الف).

دولومیتی شدن: این فرآیند مهم‌ترین فرآیند مؤثر بر نمونه‌های سازند عرب است. فرآیند جانشینی بافت آهکی با دولومیت با دو حد انتهایی قابل مشاهده است: (۱) بافت آهکی با حفظ فابریک سنگ، با دولومیت جانشین شده است (شکل ۵-ب). در این نوع دولومیتی شدن، آلوم‌ها و بافت سنگ قابل تشخیص هستند و جانشینی به‌صورت تقلیدی^۱ رخ داده است؛ (۲) دولومیتی شدن تخریب‌کننده فابریک سنگ بوده و تنها شبحی از آلوم‌ها باقی‌مانده است (شکل ۵-ج). بلورها به‌صورت شکل‌دار، نیمه‌شکل‌دار و بی‌شکل بوده و تخلخل بین‌بلوری بالایی نشان می‌دهند. علاوه‌بر تخلخل بین‌بلوری، تخلخل درون‌بلوری نیز در این دولومیت‌ها معمول بوده (شکل ۵-د) و تخلخل بالایی ایجاد کرده است. تخلخل درون‌بلوری در بلورهای دولومیتی دیده می‌شود که دارای زون‌بندی بودند و بخش مرکزی اینکلوزن‌های بافت آهکی قبلی را دارا بوده است. بخش مرکزی این بلورها در برابر آب‌های تحت اشباع از دولومیت مقاومت کمتری داشته و در طی مراحل دیاژنز دچار انحلال شده و تخلخل درون‌بلوری ایجاد کرده است [۳۴]. انحلال: این فرآیند یکی از عوامل ایجاد تخلخل حفره‌ای و قالبی به‌ویژه قالب الیید در توالی مورد مطالعه شده است (شکل ۵-ب).



شکل ۴ مدل رسوبی شماتیک سازند عرب در میدان مورد مطالعه



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی از فرآیندهای دیاژنتیکی. الف) فرآیند میکریتی شدن قطعات فسیلی. PPL. ب) دولومیتی شدن با حفظ فابریک سنگ در یک گرینستون اییدی. انحلال باعث ایجاد تخلخل قالبی شده و سیمان انیدریتی بخشی از تخلخل‌های قالبی را پر کرده است. XPL. ج) دولومیتی شدن به صورت تخریب کننده فابریک سنگ، تنها شبحی از آلوکرها (ایید) باقی مانده است. د) تخلخل بین بلوری (فلش زرد) و درون بلوری (فلش قرمز) در دولومیت‌های جان‌شینی تخریب کننده فابریک سنگ. PPL. ه) سیمان انیدریتی به صورت فراگیر بلورهای دولومیت را احاطه کرده است. و) سیمان سین تکسیال اطراف خرده اکینودرم. XPL. ز- سیمان کلسیت اسپاری بخشی از تخلخل‌های موجود را پر کرده است. PPL. ح) رگچه‌های انحلالی PPL

(نئومورفیسم افزایشی) در دولومیت‌ها دیده می‌شود و با ایجاد تخلخل بین بلوری نقش اصلی در افزایش کیفیت مخزنی در بافت‌های بلورین داشته است. فشردگی: به طور عمده به صورت رگچه‌های انحلالی و استیلولیت در توالی‌های مختلف مشاهده می‌شود (شکل ۵-ج) و به طور بخشی تا کامل فضای‌های خالی را پر کرده یا کاهش داده است.

تعیین گروه‌های سنگی

تعیین گروه‌های سنگی زمین‌شناسی براساس تلفیق معیارهای مختلفی که روی کیفیت مخزنی اثرگذار بوده انجام شده است.

سیمان انیدریت فراگیر: این نوع سیمان گستردگی بالایی در نمونه‌های مورد مطالعه دارد و از عوامل اصلی کاهش میزان تخلخل در نمونه‌ها است و بخشی از تخلخل‌های قالبی انحلالی و بین بلوری را پر کرده است (شکل ۵-ه).

سیمان سین تکسیال: بلور کلسیت به صورت هم بعد اطراف خرده‌های اکینودرم تشکیل شده است (شکل ۵-و). سیمان کلسیت اسپاری: این سیمان که بیشتر در دولومیت‌های بلورین مشاهده می‌شود یک سیمان تاخیری بوده و بخشی از فضای خالی بین بلوری را کاهش داده است (شکل ۵-ز).

نئومورفیسم: به صورت افزایش اندازه بلورها

گروه سنگی al (RT1)- دولومیتی شدن به صورت تقلیدکننده فابریک سنگ، بافت گل‌پشتیبان و تخلخل بالا: این گروه از رخساره‌های دولومادستون و وکستون تا پکستون دولومیتی تشکیل شده است (شکل ۷- الف).

**Petrographical and Sedimentological Studies of the
UPPER SURMEH (ARAB) FORMATIONS
of off shore I.R. Iran**

Formation	Stage	Depth(m)	Depth(ft)	Core	Box	Lithology	Oil Staining	Texture	Microfossils	Bioturbation	Pore types & Percentages	Rock type	Sedimentary Environments	Remarks	
KIMIRIDGIAN-TITHONIAN	A	1770	5774								5 15 25				
		1769	5574												
		1768	5374												
		1767	5174												
		1766	4974												
		1765	4774												
		1764	4574												
		1763	4374												
		1762	4174												
		1761	3974												
ARAB	A	1760	3774												
		1759	3574												
		1758	3374												
		1757	3174												
		1756	2974												
		1755	2774												
		1754	2574												
		1753	2374												
		1752	2174												
		1751	1974												
SURMEH	A	1750	1774												
		1749	1574												
		1748	1374												
		1747	1174												
		1746	974												
		1745	774												
		1744	574												
		1743	374												
		1742	174												
		1741	-24												

LEGEND			
Lithology	Microfossils	Porosity Types	
<ul style="list-style-type: none"> Limestone Dolomite Argillaceous Limestone Chalk Anhydrite 	<ul style="list-style-type: none"> MP1-Anhydrite MP2-Fossiliferous dolostones MP3-Dark skeletal wackestone MP4-Dark skeletal packstone to packstone MP5-Dark skeletal packstone to wackestone MP6-Dark skeletal packstone to wackestone MP7-Dark skeletal packstone to wackestone MP8-Dark skeletal packstone to wackestone MP9-Dark skeletal packstone to wackestone MP10-Dark skeletal packstone to wackestone MP11-Dark skeletal packstone to wackestone MP12-Dark skeletal packstone to wackestone MP13-Dark skeletal packstone to wackestone MP14-Dark skeletal packstone to wackestone MP15-Dark skeletal packstone to wackestone MP16-Dark skeletal packstone to wackestone MP17-Dark skeletal packstone to wackestone MP18-Dark skeletal packstone to wackestone MP19-Dark skeletal packstone to wackestone MP20-Dark skeletal packstone to wackestone MP21-Dark skeletal packstone to wackestone MP22-Dark skeletal packstone to wackestone MP23-Dark skeletal packstone to wackestone MP24-Dark skeletal packstone to wackestone MP25-Dark skeletal packstone to wackestone MP26-Dark skeletal packstone to wackestone MP27-Dark skeletal packstone to wackestone MP28-Dark skeletal packstone to wackestone MP29-Dark skeletal packstone to wackestone MP30-Dark skeletal packstone to wackestone MP31-Dark skeletal packstone to wackestone MP32-Dark skeletal packstone to wackestone MP33-Dark skeletal packstone to wackestone MP34-Dark skeletal packstone to wackestone MP35-Dark skeletal packstone to wackestone MP36-Dark skeletal packstone to wackestone MP37-Dark skeletal packstone to wackestone MP38-Dark skeletal packstone to wackestone MP39-Dark skeletal packstone to wackestone MP40-Dark skeletal packstone to wackestone MP41-Dark skeletal packstone to wackestone MP42-Dark skeletal packstone to wackestone MP43-Dark skeletal packstone to wackestone MP44-Dark skeletal packstone to wackestone MP45-Dark skeletal packstone to wackestone MP46-Dark skeletal packstone to wackestone MP47-Dark skeletal packstone to wackestone MP48-Dark skeletal packstone to wackestone MP49-Dark skeletal packstone to wackestone MP50-Dark skeletal packstone to wackestone MP51-Dark skeletal packstone to wackestone MP52-Dark skeletal packstone to wackestone MP53-Dark skeletal packstone to wack		

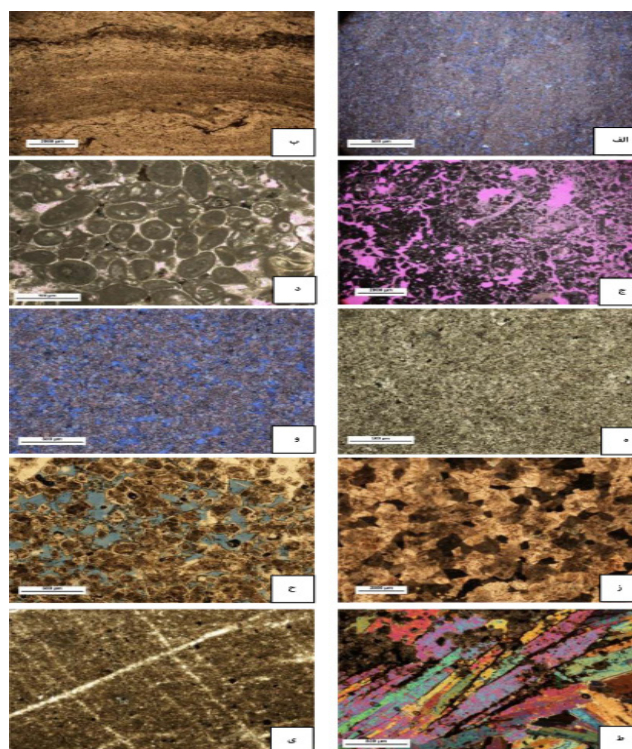
شکل ۶ ستون چینه‌شناسی، رسوب‌شناسی و پتروگرافی سازند عرب در یکی از جاه‌های میدان مورد مطالعه

جدول ۱ گروه‌های سنگی شناسایی شده در توالی مورد مطالعه

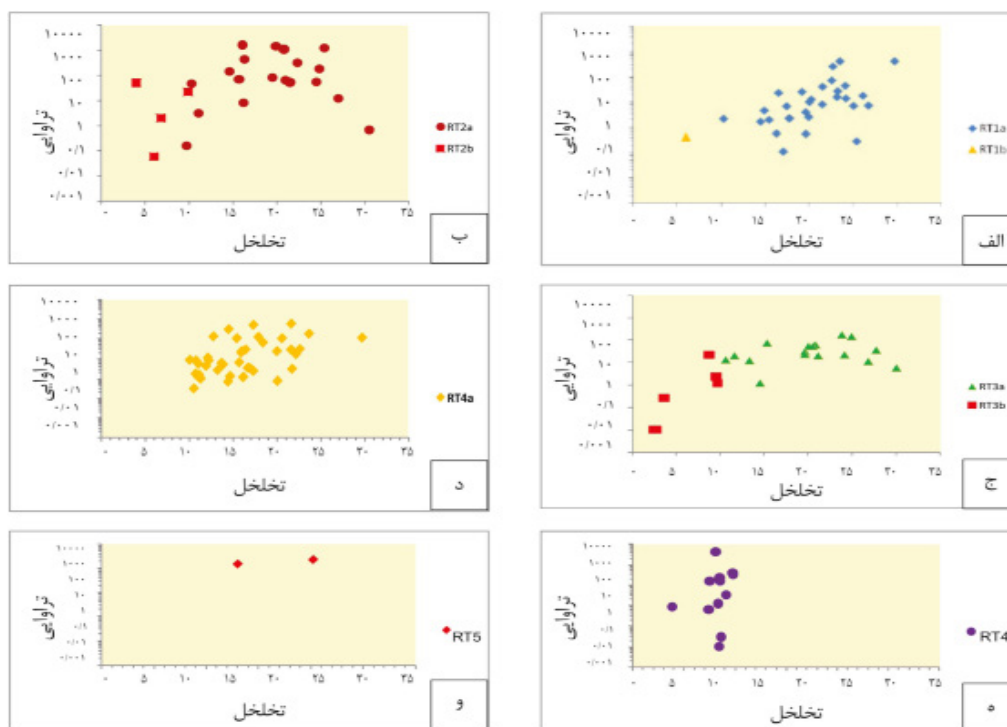
ردیف	گروه سنگی	سنگ‌شناسی	ویژگی	میانگین تخلخل (%)	میانگین تراوایی (mD)	کیفیت مخزنی
۱	RT1a	دولومیت	دولومادستون، وکستون تا پکستون با تخلخل بین‌بلوری بلورهای شکل‌دار نیمه‌شکل‌دار تا بی‌شکل تخلخل حفره‌ای	۲۰/۵	۴۷/۲	خوب
۲	RT1b	دولومیت	دولومادستون، وکستون تا پکستون	۶/۰	۰/۴	ضعیف
۳	RT2a	دولومیت	بافت دانه‌پشتیبان (گرینستون الییدی بیوکلستی)، تخلخل‌های حفره‌ای، قالبی، بین‌دانه‌ای و بین‌بلوری (انحلال گسترده)	۲۱/۹	۱۳۵/۱	عالی
۴	RT2b	دولومیت	بافت دانه‌پشتیبان (گرینستون الییدی بیوکلستی) دانه‌ها به هم فشرده و تخلخل کم، با انیدریت پر شده یا کاهش یافته	۷/۸	۹/۴	ضعیف
۵	RT3a	دولومیت	دولومیکرواسپاریت بلورهای شکل‌دار تا نیمه‌شکل‌دار، اندازه بلورها (۴۰-۶۰ μ) با تخلخل بین‌بلوری متصل	۱۸/۷	۴۲/۲	خوب
۶	RT3b	دولومیت	دولومیکرواسپاریت بلورهای شکل‌دار تا نیمه‌شکل‌دار، اندازه بلورها (۴۰-۶۰ μ)، بدون تخلخل بین‌بلوری یا تخلخل پر شده با سیمان انیدریتی	۷/۰	۰/۶	ضعیف
۷	RT4a	دولومیت	دولواسپاریت متشکل از بلورهای درشت (۳۰۰-۶۰۰ μ) با تخلخل بین‌بلوری بالا و متصل به هم، و تخلخل حفره‌ای	۱۶/۰	۶۱/۸	بسیار خوب
۸	RT4b	دولومیت	دولواسپاریت بلورهای به هم پیوسته یا پر شده با سیمان انیدریتی	۸/۱	۴۷/۰۷	ضعیف
۹	RT5	انیدریت توده‌ای تا لایه‌بندی متوسط، ندولار	سخت، فشرده بدون تخلخل و تراوایی	-	-	ضعیف سد
۱۰	RT6	شیل تا شیل آهکی خاکستری روشن و سنگ آهک چاکی	این گروه سنگی به دلیل خاصیت تردی و شکنندگی بالا امکان تهیه نمونه پلاگ از آن وجود نداشته و تنها یک نمونه موجود است	-	-	ضعیف

تا پکستون دولومیتی و باندستون استروماتولیتی با تخلخل و تراوایی پایین را شامل می‌شود (شکل ۷-ب). مقدار تخلخل و تراوایی برای یک نمونه موجود است و به ترتیب ۵/۹۸٪ و ۰/۴۱ mD است. در این گروه تخلخل وجود نداشته یا در صورت وجود با سیمان انیدریتی پوئیکیلوتوپیک کاهش یافته و بنابراین کیفیت مخزنی این گروه سنگی ضعیف است (شکل ۸-الف).

دولومیت‌ها از بلورهای ریز، بی‌شکل تا نیمه‌شکل‌دار تشکیل شده و تخلخل بین‌بلوری (تا ۲۵٪ و میانگین ۷/۲٪) در این گروه وجود دارد (شکل ۸-الف). تخلخل حفره‌ای تا ۱۴٪ در آن دیده شده و تخلخل‌های درون‌دانه‌ای و قالبی و فنسترال نیز وجود دارند. گروه سنگی b1 (RT1b) - دولومیتی شدن به صورت تقلید کننده فابریک سنگ، بافت گل‌پشتیبان و تخلخل پایین: این گروه دولومادستون، وکستون



شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی از گونه‌های سنگی شناسایی شده در توالی مورد مطالعه. الف) گروه سنگی a1 (RT1a). ب) گروه سنگی b1 (RT1b). ج) گروه سنگی PPL (RT2a). د) گروه سنگی b2 (RT2b). هـ) گروه سنگی a3 (RT3b). و) گروه سنگی PPL (RT3b). ز) گروه سنگی PPL (RT4b). ح) گروه سنگی 4b (RT4b). ط) گروه سنگی ۵ (RT5). ی) گروه سنگی ۶ (RT6)



شکل ۸ نمودار تخلخل تراوایی ارایه شده برای هر گروه سنگی. الف) نمودار تخلخل تراوایی RT1a و RT1b. ب) نمودار تخلخل تراوایی RT2a و RT2b. ج) نمودار تخلخل تراوایی RT3a و RT3b. د) نمودار تخلخل تراوایی RT4a. هـ) نمودار تخلخل تراوایی RT4b. و) نمودار تخلخل تراوایی RT5

پایین: بلورهای شکل‌دار تا نیمه‌شکل‌دار، اندازه بلورها در حد دولومیکرواسپاریت ($40-60 \mu m$) بوده، تخلخل بین‌بلوری وجود نداشته یا همراه با سایر تخلخل‌ها با سیمان انیدریتی پر شده است (شکل ۷-۷). میانگین تخلخل ۷٪ و میانگین تراوایی 0.6 mD بوده و کیفیت مخزنی ضعیف است (شکل ۸-۸-ج).

گروه سنگی 4a- (RT4a) دولومیتی شدن در اندازه دولواسپاریت به‌صورت غیرتقلیدی و تخریب‌کننده فابریک سنگ، بافت دانه‌پشتیبان و تخلخل بالا: دولواسپاریت با تخلخل و تراوایی بالا. دولومیت متشکل از بلورهای درشت $60-300 \mu m$ میکرون تخلخل بین‌بلوری در این گروه سنگی به خوبی توسعه یافته و تخلخل‌ها با هم متصل هستند (شکل ۷-۷-ج). در برخی نمونه‌ها تخلخل حفره‌ای نیز مشاهده می‌شود. تخلخل بین $10/1$ تا $29/73$ ٪ و میانگین 16 ٪ بوده و تراوایی 0.1 تا 580 mD و میانگین $61/8$ است. تخلخل و کیفیت مخزنی این گروه بسیار خوب است (شکل ۸-۸-د).

گروه سنگی 4b- (RT4b) دولومیتی شدن در اندازه دولواسپاریت به‌صورت غیرتقلیدی و تخریب‌کننده فابریک سنگ، بافت دانه‌پشتیبان و تخلخل پایین: بافت مشابه گروه سنگی 4a است ولی بلورها به هم متصل و فشرده هستند و تخلخل بین‌بلوری وجود نداشته یا در صورت وجود با سیمان انیدریتی پر شده است (شکل ۷-۷-ح). تخلخل بین $3/84$ تا $13/01$ ٪ با میانگین $8/15$ ٪ است. تراوایی 0.3 mD تا 120 و میانگین $47/07$ است. تخلخل و کیفیت مخزنی متوسط ارزیابی شده است (شکل ۸-۸-ه).

گروه سنگی 5- (RT5)- انیدریت: این گروه شامل انیدریت توده‌ای تا لایه‌بندی متوسط ندولار است (شکل ۷-۷-ط). برخی قسمت‌ها با بخش‌های دولومیتی همراه است و گاهی الییدهای پراکنده در آن دیده می‌شود. انیدریت به‌صورت سخت و فشرده بوده و تخلخل تراوایی نشان نمی‌دهد و به‌عنوان لایه سدی برای اینتروال‌های دولومیتی عمل می‌کند (شکل ۸-۸-و).

گروه سنگی 2a- (RT1a) دولومیتی شدن به‌صورت تقلید کننده فابریک سنگ، بافت دانه‌پشتیبان و تخلخل بالا: بافت دانه‌پشتیبان بوده و عمدتاً از گرینستون الییدی بیوکلستی تشکیل شده است (شکل ۷-۷-ج). تخلخل بین 10 تا $33/24$ ٪ بوده و میانگین $21/91$ ٪ است. تراوایی 0.1 تا 1067 mD و میانگین $135/10$ است. تخلخل‌های بین‌دانه‌ای قالبی، حفره‌ای، و بین‌بلوری و ماتریکس در این گروه دیده می‌شود. انحلال گسترده یکی از عوامل مهم ایجاد تخلخل محسوب می‌شود (شکل ۸-۸-ب). این گروه کیفیت مخزنی عالی نشان می‌دهد.

گروه سنگی 2b- (RT2b) دولومیتی شدن به‌صورت تقلید کننده فابریک سنگ، بافت دانه‌پشتیبان و تخلخل پایین: بافت این گروه دانه‌پشتیبان بوده و گرینستون الییدی بیوکلستی تشکیل شده اما دانه‌ها به هم فشرده بوده و تخلخل بین دانه‌ای پایین است (شکل ۷-۷-د). در برخی نیز تخلخل‌های اولیه با سیمان انیدریت پر شده یا کاهش یافته است. تخلخل بین $5/59$ تا $9/07$ ٪ بوده و میانگین $7/84$ ٪ است. تراوایی 0.1 تا $18/11 \text{ mD}$ و میانگین $4/9$ است. تخلخل و کیفیت مخزنی این گروه ضعیف ارزیابی می‌شود (شکل ۸-۸-ب).

گروه سنگی 3a- (RT3a) دولومیتی شدن در اندازه دولومیکرواسپاریت به‌صورت غیرتقلیدی و تخریب‌کننده فابریک سنگ، بافت دانه‌پشتیبان و تخلخل بالا: این گروه دولومیکرواسپاریت‌های با تخلخل بالا را در برمی‌گیرد. بلورهای شکل‌دار تا نیمه‌شکل‌دار، اندازه بلورهای دولومیت ($40-60 \mu m$) بوده و تخلخل بین‌بلوری مرتبط به هم وجود دارد (شکل ۷-۷-ه). تخلخل بین $5/14$ تا $29/9$ ٪ بوده و میانگین $18/75$ ٪ است. تراوایی 0.5 تا 700 mD و میانگین $42/17$ است. تخلخل و کیفیت مخزنی این گروه سنگی خوب ارزیابی می‌شود (شکل ۸-۸-د).

گروه سنگی 3b- (RT3b) دولومیتی شدن در اندازه دولومیکرواسپاریت به‌صورت غیرتقلیدی و تخریب‌کننده فابریک سنگ، بافت دانه‌پشتیبان و تخلخل

واحد معادل انیدریت هیث بوده اما جهت سهولت نام‌گذاری زون‌بندی به نام عرب ۱ نام‌گذاری شده است.

زون عرب ۱- زون مخزنی: ضخامت این زون بین ۹/۱ تا ۲۰/۱ m در چاه‌های مختلف متغیر است. این زون از دولومیت بودار، به رنگ خاکستری تا قهوه‌ای سخت و متخلخل تشکیل شده است. دولومیت‌ها دارای آغشتگی به نفت و مواد آلی هستند. مشاهدات در ۳ چاه نشان می‌دهد که این زون عمدتاً از دولومادستون تشکیل شده است. اندازه بلورهای در برخی نمونه‌ها در حد دولواسپاریت بوده و عمدتاً دارای تخلخل بین‌بلوری است با این حال، تخلخل قالبی، حفره‌ای و بزرگ شدن تخلخل‌ها بر اثر انحلال نیز قابل مشاهده است. میانگین تخلخل بین ۱۷-۸٪ است. شکستگی‌ها با انیدریت پر شده‌اند و ندول‌های انیدریت پراکنده نیز در آن دیده می‌شود. از مجموع مشاهدات می‌توان گفت که این زون، یک زون با کیفیت مخزنی متوسط تا بسیار خوب است.

زون عرب ۲- زون مخزنی: ضخامت این زون بین ۵ تا ۸/۹ m در چاه‌های مختلف متغیر است. سنگ‌شناسی اصلی در این زون دولومیت به رنگ قهوه‌ای تا خاکستری بوده که سخت و متخلخل، حاوی آغشتگی به نفت، و رگچه‌های انحلالی است. مشاهدات در ۳ چاه نشان می‌دهد که این زون عمدتاً از دولومیکریت، دولوسپاریت و دولومیکروسپاریت تشکیل شده است. گرینستون‌های اسکلتی‌اوییدی نیز در برخی مناطق این زون دیده می‌شود. این زون عمدتاً حاوی تخلخل بین‌بلوری مرتبط به هم است. با این حال، تخلخل‌های قالبی، حفره‌ای، درون دانه‌ای و بین دانه‌ای نیز قابل مشاهده است. نوع غالب دیاژنز در این زون، تراکم به‌صورت تشکیل استیلولیت و رگچه‌های انحلالی و میکریتی شدن است. میانگین تخلخل بین ۹-۸٪ است. براساس پارامترهای فوق این زون نیز می‌تواند به‌عنوان یک زون مخزنی متوسط در نظر گرفته شود.

گروه سنگی ۶ - (RT6): سنگ آهک چاکی شیل تا شیل آهکی خاکستری روشن در این گروه قرار می‌گیرد (**شکل ۷-ی**). این گروه سنگی به دلیل ویژگی تردی و شکنندگی بالا امکان تهیه نمونه پلاگ وجود نداشته و تنها یک نمونه پلاگ موجود بوده و تخلخل ۸/۳۴٪ و میانگین تراوایی ۵/۶۱ mD است اما براساس مشاهدات مغزه تخلخل چشمی در این گروه بسیار کم است.

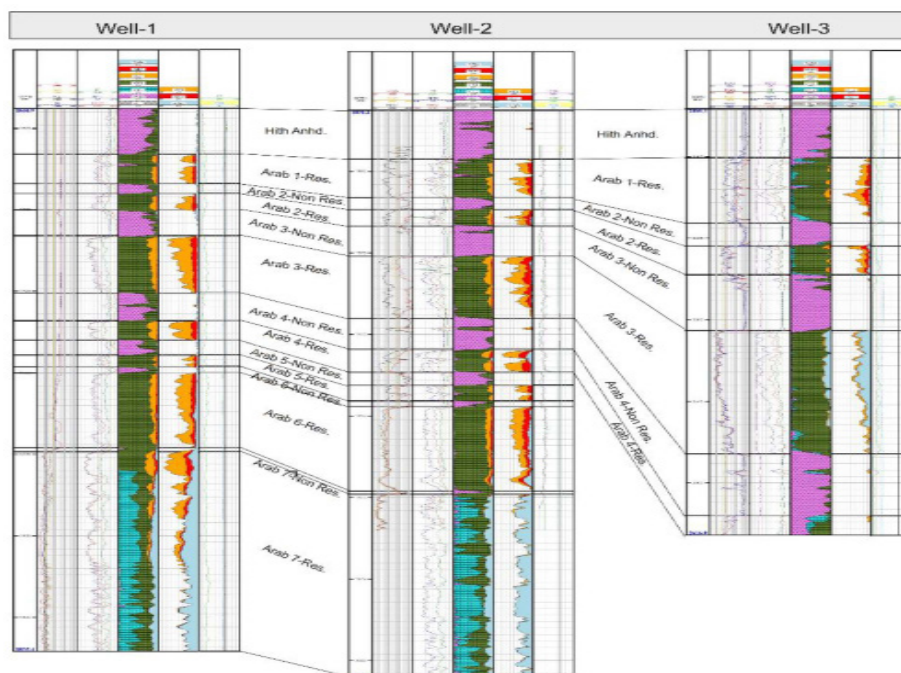
زون‌بندی مخزن

تعیین زون‌های مخزنی از این جهت حائز اهمیت است که به کاهش ریسک فعالیت‌های حفاری کمک می‌کند و علاوه‌بر آن به زمین‌شناس در توسعه و برنامه‌ریزی بهتر میدان کمک می‌کند. برای زون‌بندی مخزن، از داده‌های رسوب‌شناسی (داده‌های مغزه، مقطع نازک)، داده‌های مغزه (آزمایش روتین) و داده‌های پتروفیزیکی استفاده شده است. هفت زون در سازند عرب شناسایی شده که به نام عرب ۱ تا عرب ۷ نام‌گذاری شده است (**جدول ۲**). هر زون از یک بخش مخزنی تشکیل شده که از نظر سنگ‌شناسی از دولومیت تشکیل شده و تخلخل و تراوایی خوبی نشان می‌دهد. روی آن یک لایه انیدریتی وجود داشته که واحد سدی آن زون را تشکیل می‌دهد. این زون‌ها در چاه‌های مختلف، در **شکل ۹** با یکدیگر تطابق داده شده‌اند. در ادامه جزئیات و نتایج در این بخش مورد بحث قرار می‌گیرد.

زون عرب ۱: انیدریت هیث- زون غیرمخزنی (سدی): ضخامت این زون بین ۷۹/۲ تا ۱۴۲/۱ m در چاه‌های مختلف متغیر است. این زون از نظر سنگ‌شناسی از انیدریت تشکیل شده و فاقد تخلخل و تراوایی است. این زون به‌عنوان سدی برای واحد مخزنی زیرین عمل می‌کند. مشاهدات نشان می‌دهد که این زون به رنگ خاکستری متمایل به سفید تا سفید، عمدتاً سخت و متراکم بوده و در برخی نقاط دارای مواد آلی است. در زون ۱ این

جدول ۲ زون‌های شناسایی شده در سازند عرب

نام زون	واحد	سنگ‌شناسی	رخساره غالب	فرآیندهای دیاژنزی موثر	نوع دولومیت و نوع تخلخل	میزان تخلخل (%)	کیفیت مخزنی*
عرب ۱	انیدریت هیئت	انیدریت	انیدریت	-	-	-	واحد سدی
	عرب ۱	دولومیت	دولومادستون تا دولومادستون فسیل‌دار	دولومیتی شدن انحلال	دولواسپاریت با تخلخل بین‌بلوری، قالبی و حفره‌ای	۸-۱۷	واحد مخزنی کیفیت متوسط تا بسیار خوب
عرب ۲	لایه انیدریت	انیدریت	انیدریت	-	-	-	واحد سدی
	عرب ۲	دولومیت	گرینستون‌های اسکلتی الییدی	دولومیتی شدن	دولومیکریت، دولوسپاریت و دولومیکروسپاریت با تخلخل بین‌بلوری مرتبط به هم	۸-۹	واحد مخزنی کیفیت متوسط
عرب ۳	لایه انیدریت	انیدریت	انیدریت	-	-	-	واحد سدی
	عرب ۳	دولومیت	پکستون تا گرینستون اسکلتی الییدی، گرینستون الییدی اینتراکلاستی و وکستون اسکلتی	دولومیتی شدن	دولومیکریت، دولومیکروسپاریت و دولوسپاریت با تخلخل بین‌بلوری به هم مرتبط	۱۴-۲۲	واحد مخزنی با کیفیت خوب تا عالی
عرب ۴	لایه انیدریت	انیدریت	انیدریت	-	-	-	واحد سدی
	عرب ۴	دولومیت	گرینستون الییدی تا گرینستون الییدی اسکلتی دولومادستون‌های فسیل‌دار	دولومیتی شدن انحلال	دولومیکروسپاریت تخلخل بین‌بلوری و قالبی	۲-۲۵	واحد مخزنی با کیفیت ضعیف تا عالی
عرب ۵	لایه انیدریت	انیدریت	انیدریت	-	-	-	واحد سدی
	عرب ۵	دولومیت		فشرده‌گی دولومیتی شدن انحلال	دولوسپاریت، دولومیکروسپاریت و دولومیکریت تخلخل بین‌بلوری متصل و قالبی الییدی	۶-۱۶	واحد مخزنی با کیفیت متوسط تا بسیار خوب
عرب ۶	لایه انیدریت	انیدریت	انیدریت	-	-	-	واحد سدی
	عرب ۶	دولومیت	بلورین	دولومیتی شدن برشی شدن و شکستگی	دولوسپاریت و دولومیکروسپاریت تخلخل بین‌بلوری و حفره‌ای به هم مرتبط	۱۱-۱۹	واحد مخزنی با کیفیت خوب تا بسیار خوب
عرب ۷	لایه انیدریت	انیدریت	انیدریت	-	-	-	واحد سدی
	عرب ۷	سنگ آهک چاکی با میان لایه‌های دولومیت	گرینستون الییدی اسکلتی		در بخش‌های آهکی تخلخل بین‌دانه‌ای در بخش‌های دولومیتی دولوسپاریت عمدتاً با تخلخل بین‌بلوری	۱۴-۲۳	واحد مخزنی با کیفیت خوب تا عالی



شکل ۹ زون‌بندی مخزن سازند عرب و تطابق آن در چاه‌های مورد مطالعه

زون عرب ۴- زون مخزنی: ضخامت این زون بین ۶ تا ۷ m متغیر است. سنگ‌شناسی اصلی دولومیت قهوه‌ای روشن در این زون، رگچه‌های انحلالی سخت، متخلخل، اینتراکلاست و ندول چرت است. براساس مشاهدات رسوب‌شناسی این زون عمدتاً از گرینستون اییدی تا گرینستون اییدی اسکلتی تشکیل شده است. دولومادستون‌های فسیل‌دار نیز در این زون مشاهده می‌شود. دولومیت از نوع دولومیکرواسپاریت است. این عمدتاً حاوی تخلخل بین‌بلوری و قالبی مرتبط است. با این حال، تخلخل‌های حفره‌ای و بین‌دانه‌ای نیز قابل مشاهده است. میانگین تخلخل بین ۲۵-۲٪ است. این زون نیز می‌تواند به‌عنوان یک مخزن با کیفیت ضعیف تا عالی در نظر گرفته شود. این زون با زون سدی عرب ۴ از جنس انیدریت و با ضخامت بین ۸/۵ تا ۱۹ m پوشیده شده است.

زون عرب ۵ زون مخزنی: ضخامت این زون بین ۳/۵ تا ۵/۵ m متغیر است. سنگ‌شناسی اصلی در این زون دولومیت به رنگ قهوه‌ای روشن سخت و متخلخل، رگچه‌های انحلالی متعدد و استیلولیت است.

این زون با زون سدی عرب ۲ از جنس انیدریت و با ضخامت بین ۳ تا ۶/۹ m پوشیده شده است.

زون عرب ۳- زون مخزنی: ضخامت این زون بین ۱۷/۵ تا ۳۷/۷ m در چاه‌های مختلف متغیر است. سنگ‌شناسی اصلی در این زون دولومیت‌های قهوه‌ای تا خاکستری سخت، متراکم، متخلخل، آغشته به نفت، رگچه‌های انحلالی متعدد، خرد شده در نظر گرفته شده است. مشاهدات مغزه و مقاطع نازک نشان می‌دهد که این زون عمدتاً از پکستون تا گرینستون اسکلتی اویدی، گرینستون اییدی اینتراکلاستی و وکستون اسکلتی تشکیل شده است. انواع دولومیت شامل دولومیکریت، دولومیکریسپاریت و دولوسپاریت هستند. این زون عمدتاً حاوی تخلخل بین‌بلوری به‌هم مرتبط است. با این حال، تخلخل‌های قالبی، بین‌دانه‌ای و درون‌دانه‌ای نیز قابل مشاهده است. میانگین تخلخل بین ۱۴ تا ۲۲٪ است. پارامترهای فوق نتیجه می‌دهد که این زون نیز کیفیت مخزنی خوب تا عالی نشان می‌دهد. این زون با زون سدی عرب ۳ از جنس انیدریت و با ضخامت بین ۸ تا ۱۷ m پوشیده شده است.

عالی در نظر گرفته شود. این زون با زون سدی عرب ۷ از جنس انیدریت و با ضخامت بین ۰/۹ تا ۱/۲۵ m پوشیده شده است.

نتیجه‌گیری

مطالعه مغزه‌ها و مقاطع نازک موجود از ۳ حلقه چاه در میدان مورد مطالعه منجر به شناسایی ۸ رخساره در توالی مورد مطالعه شده است. مقایسه این رخساره‌ها با رخساره‌های استاندارد نشان می‌دهد که این رسوبات در کمربندهای سوپراتایدال، پهنه جزرومدی، لاگون و تپه‌های سدی زیرآبی نهشته شده‌اند. شواهدی چون تغییر تدریجی رخساره‌ها به یکدیگر، عدم وجود رخساره‌های سدی و ریف‌های بزرگ و عدم وجود رسوبات دوباره نهشته شده نشان می‌دهد که رسوبات این سازند در یک پلاتفرم کربناته از نوع رمپ ته‌نشست یافته‌اند. فرآیندهای دیاژنتیکی مختلفی بر رسوبات این سازند موثر بوده که از میان آنها دولومیتی شدن و انحلال باعث بهبود کیفیت مخزنی شده و سیمانی شدن (به‌ویژه سیمان انیدریتی) و فشردگی تاثیر منفی بر آن داشته است. از منظر عوامل کنترل‌کننده کیفیت مخزنی می‌توان نتیجه گرفت که سنگ‌شناسی، رخساره‌های رسوبی و دیاژنز از عوامل کنترل‌کننده کیفیت مخزنی هستند. به‌طوری‌که لایه‌های دولومیتی لایه مخزنی را تشکیل داده و لایه‌های انیدریتی پوشاننده آن، لایه‌های سدی را ایجاد کرده‌اند. تلفیق این اطلاعات با داده‌های تخلخل و تراوایی منجر به تفکیک و شناسایی ۷ زون مخزنی در این توالی شده است. که هر زون از یک لایه دولومیت با کیفیت مخزنی خوب تشکیل شده که توسط انیدریت به‌صورت لایه سدی پوشیده شده است. از میان رخساره‌های تشکیل دهنده نیز رخساره‌های دانه‌پشتیبان کیفیت مخزنی بهتری نسبت به سایر رخساره‌ها نشان می‌دهند.

رخساره اصلی در این زون عمدتاً گرینستون اییدی است. انواع دولومیت‌ها شامل دولوسپاریت، دولومیکروسپاریت و دولومیکریت بوده و عمدتاً حاوی تخلخل بین‌بلوری متصل هستند. با این حال تخلخل قالبی اییدی نیز می‌تواند مشاهده شود. رعایت پارامتر فوق به این نتیجه می‌رسد که می‌توان این زون را دارای کیفیت مخزن مناسبی نیز دانست. این زون با زون سدی عرب ۵ از جنس انیدریت و با ضخامت بین ۴ تا ۱۰/۵ m پوشیده شده است.

زون عرب ۶- زون مخزنی: ضخامت این زون بین ۲۲/۹ تا ۲۶ m متغیر است. این زون از دولومیت قهوه‌ای روشن همراه با ندول‌های انیدریت و ندول‌های چرتی تشکیل شده است. بافت سنگ متخلخل بوده و عمدتاً دارای تخلخل بین‌بلوری و حفره‌ای به هم مرتبط است. برشی شدن و شکستگی‌های عمودی و افقی در آن مشاهده می‌شود. انواع دولومیت مشاهده شده شامل دولوسپاریت و دولومیکروسپاریت هستند. میانگین تخلخل بین ۱۱-۱۹٪ است. براساس پارامترهای فوق به این نتیجه می‌رسد که این زون نیز می‌تواند به‌عنوان یک مخزن با کیفیت خوب تا بسیار خوب در نظر گرفته شود. این زون با زون سدی عرب ۶ از جنس انیدریت و با ضخامت بین ۱/۷ تا ۶ m پوشیده شده است.

زون عرب ۷- زون مخزنی: ضخامت این زون بین ۵۶/۳ تا ۶۱/۲۷ m متغیر است. سنگ‌شناسی اصلی در این زون سنگ آهک چاکی به رنگ سفید تا سفید مایل به خاکستری، متوسط تا درشت دانه، نرم، شکننده، متخلخل، همراه با میان لایه‌های دولومیت است. مشاهدات در ۳ چاه نشان می‌دهد که تخلخل در بخش‌های آهکی بین‌دانه‌ای و در بخش‌های دولومیتی عمدتاً بین‌بلوری است. رخساره اصلی در دولومیت‌ها دولوسپاریت است. میانگین تخلخل بین ۲۳-۱۴٪ است. این زون نیز می‌تواند به‌عنوان یک مخزن با کیفیت خوب تا

مراجع

- [1]. Ghazban F (2016) Petroleum geology of the Persian Gulf Tehran University, 1st edition, Tehran University and National Iranian Oil Company Publications, Tehran, 6, 1-707.
- [2]. Powers, R.W. (1962). Arabian upper jurassic carbonate reservoir rocks, In: W.E. Ham (Eds.), Classification of Carbonate Rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir, 1, 122-192.
- [3]. Ahr WM (2011) Geology of Carbonate Reservoirs: The Identification, Description and Characterization of Hydrocarbon Reservoirs in Carbonate Rocks, John Wiley & Sons Publication, 1-277. ISBN: 978-0-470-16491-4.
- [4]. Alsharhan AS Whittle GL (1995) Carbonate-evaporite sequences of the Late Jurassic southern and south-western Arabian Gulf, Am Assoc Pet Geol Bull 79:1608–1630, doi.org/10.1306/7834DE2C-1721-11D7-8645000102C1865D.
- [5]. Al-Saad, H. & Sadooni, F. N. (2001). A new depositional model and sequence stratigraphic interpretation for the Upper Jurassic Arab "D" reservoir in Qatar, Journal of Petroleum Geology, 24(3):243–264, doi.org/10.1111/j.1747-5457.2001.tb00674.x.
- [6]. Cantrell, D. L., Swart, P. K., Handford, R. C., Kendall, Ch. G. & Westphal, H. (2001). Geology and production significance of dolomite Arab-D reservoir, Ghawar Field, Saudi Arabia, GeoArabia, 6(1):45–60, doi.org/10.2113/geoarabia060145.
- [7]. Handford, C. R. Cantrell, D. L. & Keith, T. H. (2002). Regional facies relationships and sequence stratigraphy of super-giant reservoir (Arab-D Member) Saudi Arabia, In: Proceedings of the 22 Annual Gulf Coast Section SEPM Foundation, Bob F. Perkins Research Conference, 539–563, doi.org/10.5724/gcs.02.22.
- [8]. Clark, D., Heaviside, J. & Habib, K. (2004). Reservoir properties of Arab carbonates, Al-Rayyan field, offshore Qatar, Geological Society, London, Special Publications, 235:193–232, doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.235.01.09.
- [9]. Hollis, C., Lawrence, D. A., De Periere, M. D. & Al-Darmaki, F. (2017). Controls on porosity preservation within a Jurassic oolitic reservoir complex, UAE. Marine and Petroleum Geology, 88:888–906, doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.09.015.
- [10]. Marchionda, E., Deschamps, R., Cobianchi, M. Nader, F. H., Giuliu, A. D., Morad, D. J., Al-Darmaki, F. & Ceriani, A. (2018). Field-scale depositional evolution of the Upper Jurassic Arab Formation (onshore Abu Dhabi, UAE). Mar Pet Geol 89:350–369.
- [11]. Al-Mojel, A. Razin, P. & Dera, G. (2020). High-resolution sedimentology and sequence stratigraphy of the Oxfordian-Kimmeridgian, Hanifa, Jubaila and Arab outcrops along Jabal Tuwaiq, Central Saudi Arabia, Journal of African Earth Sciences, 165, 103803, https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103803.
- [۱۲]. اسعدی، ع.، شاکری، ع. ر.، کدخدایی، ع.، رحیم‌پور بناب، ح. و چهارازی، ع. (۱۳۹۵). تاثیر کانی‌زایی انیدریت بر کیفیت مخزنی دولومیت‌های سازند عرب؛ مطالعه موردی در یکی از میداین هیدروکربنی خلیج فارس، پژوهش نفت، ۲۶، ۴-۹۵، ۱۳-۲۴.
- [۱۳]. صرفی، م. و اسعدی، ع. (۱۳۹۶). ویژگی‌های مخزنی توالی‌های دولومیتی سازند عرب، مطالعه موردی در یکی از میداین هیدروکربنی خلیج فارس، پژوهش نفت، ۲۷، ۶-۹۶، ۷۳-۸۷.
- [14]. Sefidari, E. Amini, A. Kadkhodaie-Ilkhchi, A. Chehrizi, A. & Zamanzadeh, S. M. (2018). Depositional facies, diagenetic overprints and sequence stratigraphy of the upper Surmeh reservoir (Arab Formation) of offshore Iran, Journal of African Earth Sciences, 149:55–71, doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.07.025.
- [15]. Sharifi-Yazdi, M., Rahimpour-Bonab, H., Tavakoli, V., Nazemi, M. & Kamali, M. R. (2019). Linking diagenetic history to depositional attributes in a high-frequency sequence stratigraphic framework: a case from upper Jurassic Arab formation in the central Persian Gulf, Journal of African Earth Sciences, 153:91–110, doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2019.02.006.
- [16]. Sarfi, M., Asaadi, A., Imandoust, A., & Navidtalab, A. (2022). Depositional environments and sequence stratigraphy of the Arab Formation, Persian Gulf, Offshore Iran, Petroleum Science and Technology, DOI: 10.1080/10916466.2022.2048853.
- [۱۷]. صالحی، م. ع.، شیروودی، س. ک.، موسوی حریمی، ر.، غفوری، م. و لشکری‌پور، غ. ر. (۱۳۹۴). تلفیق روش‌های مختلف در تعیین گونه‌های سنگی پتروفیزیکی برای بخش بالایی سازند سورمه در یکی از میداین نفتی بخش مرکزی خلیج فارس پژوهش نفت، دوره ۲۵، (۸۴): ۷۲-۸۷.
- [18]. Daraei, M., Rahimpour-Bonab, H. & Fathi, N. (2014). Factors shaping reservoir architecture in the Jurassic Arab Carbonates: a case from the Persian Gulf, Journal of Petroleum Science and Engineering, 122:187–207, doi.org/10.1016/j.petrol.2014.07.010.

- [۱۹]. همپایان، ر.، رحیم‌پور بناب ح کمالی، م. ر. و موسوی حرمی، ر. (۱۳۹۴). عوامل موثر بر کیفیت مخزنی سازند سورمه فوقانی (عرب) در میادین بلال و سلمان - خلیج فارس، پژوهش نفت، ۲۵، (۸۳)، ۶۸-۸۱.
- [20]. Assadi, A. Rahimpour-Bonab, H. & Kadkhodaie-Ilkhchi, R. (2018). Integrated rock typing of the grainstone facies in a sequence framework: a case from the Jurassic Arab Formation in the Persian Gulf, *Acta Geologica Sinica*, 92(4):1432-1450, doi.org/10.1111/1755-6724.13636.
- [21]. Sharifi-Yazdi, M. Rahimpour-Bonab, H. & Nazemi, M. Diagenetic impacts on hydraulic flow unit properties: insight from the Jurassic carbonate Upper Arab Formation in the Persian Gulf. *J Petrol Explor Prod Technol* 10, 1783-1802 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00884-7>.
- [22]. Mehdi Sarfi Ali Asaadi Ali Imandoust & Amin Navidtalab (2022) Depositional environments and sequence stratigraphy of the Arab Formation, Persian Gulf, Offshore Iran, *Petroleum Science and Technology*, DOI: 10.1080/10916466.2022.2048853
- [۲۳]. خسروتهرانی، خ. (۱۳۸۲). چینه‌شناسی رخدادهای دوران‌های زمین‌شناسی. مؤسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران. ۴۶۳.
- [۲۴]. علوی نایینی، م. (۱۳۸۸). چکیده از چینه‌شناسی ایران. سازمان زمین‌شناسی کشور.
- [25]. Dickson JAD (1965) A modified staining technique for carbonate in thin section: *Nature*, 205(4971): 587, doi: 10.1038/205587a0.
- [26]. Dunham, R. J. (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: W.E. Ham (Ed.), *Classification of carbonate rocks*. AAPG Memoir, 1, 108-121.
- [27]. Embry, A. F. & Klovan, J. E. (1971). A late devonian reef tract on northeastern banks Island, *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 19(4): 730-781, doi.org/10.35767/gscpgbull.19.4.730.
- [28]. Wilson JL (1975) *Carbonate Facies in Geologic History*, Springer-Verlag, New York, 319-439.
- [29]. Flügel E (2010) *Microfacies of carbonate rocks*, Springer - Verlag, New York, 967.
- [30]. Warren, J. K. (1989). *Evaporate Sedimentology: Importance in Hydrocarbon Accumulation*: Englewood Cliffs. 2nd edition, N.J Prentice Hall, Inc. Springer, 1-285, ISBN: 0126363757.
- [31]. Warren, J. (2000). Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations, *Earth-Science Reviews* 52 1-81, doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00022-2.
- [32]. Tucker, M. E. & Wright, V. P. (1990). *Carbonate Sedimentology*, Blackwell, Scientific Research Publishing, 482, dx.doi.org/10.1002/9781444314175.
- [۳۳]. اسعدی، ع.، صرفی، م.، ایمن‌دوست، ع. و قانع عزآبادی، م. (۱۴۰۰). بررسی تاثیر رخساره‌های رسوبی و فرایندهای دیاژنزی بر کیفیت مخزنی سازند عرب در یکی از میادین نفتی جنوب خلیج فارس، پژوهش‌های چینه‌نگاری و رسوب‌شناسی، ۳۷(۳): ۶۱-۹۰.
- [34]. Sibley, D. F., & Gregg, J. M. (1987). Classification of dolomite rock texture, *Journal of Sedimentary Petrology*, 57(6): 967-975, doi.org/10.1306/212F8CBA-2B24-11D7-8648000102C1865D.

حذف فوتوکاتالیزوری رنگدانه متیلن بلو به وسیله غشای نانو الیافی پلی استایرنی حاوی نانولوله های TiO_2

نیکو فرجی، مهدی محمودیان* و اصغر زمانی

گروه نانو فناوری، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۰۹

چکیده

در این مقاله کامپوزیت نانو الیاف پلی استایرن/نانولوله های دی اکسید تیتانیوم (PS/TiO_2 nanotubes) به روش الکتروریسی تهیه گردید. به منظور سنتز نانولوله های دی اکسید تیتانیوم از روش آندایزینگ استفاده شد. سپس تأثیر استفاده از درصد های وزنی مختلف نانولوله های دی اکسید تیتانیوم بروی عملکرد غشاهای حاصل مورد بررسی قرار گرفت. نانو ذرات و نانو کامپوزیت های تهیه شده در این مقاله با استفاده از آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفتند که شامل طیف سنجی FT-IR و میکروسکوپی الکترونی روبشی FE-SEM به همراه طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDS است. رفتار حرارتی و ساختار بلوری غشاهای نانو کامپوزیتی تهیه شده به ترتیب با آنالیز TGA و پراش پرتو ایکس XRD بررسی شد. سپس به منظور بررسی ساختارهای تهیه شده، آنالیزهایی از قبیل اندازه گیری تخلخل، زاویه تماس آب، تورم و شار آب بروی غشاهای انجام گرفت. خاصیت فوتوکاتالیزوری نانولوله های دی اکسید تیتانیوم در تخریب متیلن آبی به دو روش مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که حذف رنگ در روش ایستا (استفاده از غشاها به عنوان جاذب) و در زمان ۴۸ h به بهترین نحو انجام شده است. غشاهای نانو کامپوزیتی تهیه شده در فرآیند حذف فیلتراسیون رنگ نیز استفاده شده و بهترین نتایج با استفاده از غشای حاوی ۱ g/L نانولوله های دی اکسید تیتانیوم به دست آمد.

کلمات کلیدی: غشای نانو کامپوزیتی، الکتروریسی، نانولوله های دی اکسید تیتانیوم، تصفیه آب، فتوکاتالیزتی

مقدمه

شده است، با این حال فقط ۱٪ از این مقدار در دسترس، شیرین و قابل استفاده است. با افزایش جمعیت و آلودگی های زیست محیطی ناشی از پیشرفت صنعت، نوآوری های فناوری و حمل و نقل، منابع آب شیرین روی سطح زمین با نرخ بیشتری رو به اتمام است.

آب شیرین یکی از نیازهای اساسی انسان است که برای مصارف آشامیدنی و کشاورزی مورد استفاده قرار می گیرد. بیش از ۳/۲ سطح زمین با آب پوشیده

تهیه غشای نانو الیافی می‌باشد. تاکنون بیش از ۱۰۰ نوع پلیمر با موفقیت الکترورسی شده‌اند که می‌توان به پلی آکریلونیتریل، پلی اتیلن اکسید، پلی اتیلن ترفتالات، پلی استایرن، پلی کربنات، پلی سولفات، پلی وینیل فنل، سلولز و ... اشاره نمود [۵]. دی اکسید تیتانیوم به دلیل فعالیت نوری، قابلیت تابش نوری، استحکام مکانیکی و هزینه کم یکی از بهترین فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی موجود است. دی اکسید تیتانیوم به‌عنوان یک ماده کانی در سنگ‌های ماگمایی و همچنین در دیواره پروسکایت یافت می‌شود [۶]. نانولوله‌های TiO_2 به‌علت خواص منحصر به‌فردشان از جمله قابلیت تغییر یون، پتانسیل فوتوکاتالیستی، دارا بودن سطح وسیع و خواص الکتریکی قابل توجه، اهمیت زیادی کسب کرده‌اند، اما ظرفیت ویژه آن به‌علت وجود فازهای ترد پایین است و به‌علت فاصله انرژی وسیع آن رسانایی ضعیفی دارد [۷]. یکی از روش‌های سنتز نانولوله TiO_2 روش اکسیداسیون آندی می‌باشد. از روش‌های حرارتی و الکتروشیمیایی برای اصلاح ساختار آن‌ها استفاده شده است [۸]. تولید نانو تیوب‌های خود سازمان‌یافته TiO_2 به‌وسیله آندایزینگ تیتانیم در محلول‌های حاوی فلوئورید، روش نسبتاً جدیدی است که قابلیت بسیار زیادی در تولید دسته‌های نانو تیوب TiO_2 با نظم بسیار زیاد و اندازه کنترل شده دارد.

عملکرد این نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم در کارایی غشاها در مطالعات قبلی مورد بررسی قرار گرفته است [۹]. منصور پناه و همکارانش [۱۰] شرح دادند که کاهش شدید شار آب خالص در غشای PES/PI اصلاح شده با دی اتانول آمین (DEA)، حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به‌علت ساختار سطحی متراکم تشکیل شده روی سطح غشا است. افزایش میزان دی اتانول آمین (DEA) می‌تواند شار غشا و رد نمک را اندکی بهبود بخشد. باین وجود، آن‌ها دریافتند که غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تأثیری بر روی PES/PI اصلاح شده با دی اتانول آمین

همچنین در نواحی خشک، کوهستانی و بیابانی، بارش کم باران منجر به کمبود حاد منابع آب شیرین می‌شود. تصفیه آب شامل روش‌هایی برای زدودن آلودگی‌ها و ذرات معلق و محلول در آب است. در تصفیه آب صنعتی روش‌هایی مثل فیلتراسیون، تبادل یونی، الکترودیونیزاسیون (EDI) و اسمز معکوس استفاده می‌شود [۱]. فن‌آوری‌های مبتنی بر غشا در سال‌های اخیر محبوبیت زیادی پیدا کرده‌اند که این امر به دلیل کارایی جداسازی بالا، هزینه‌های نسبتاً کم و سهولت کار یک غشاء است. غشا لایه‌ای نیمه‌تراوا است که مانند یک سد عمل می‌کند. به بیانی دیگر، غشا فقط به مواد خاصی اجازه ورود می‌دهد و مواد زائد را حذف می‌کند. غشاها تهیه شده از نانو الیاف الکترورسی شده با برخورداری از خواص بی‌نظیری همچون نسبت سطح به حجم بسیار بالا، درصد تخلخل مناسب، انعطاف‌پذیری و فعالیت شیمیایی در ابعاد نانو، یکی از گزینه‌های مناسب در فرآیند تصفیه پساب به‌شمار می‌آید [۲]. نانو الیاف، رشته‌های بسیار باریکی هستند که دارای طول بلندی نسبت به قطر خود بوده و کاربردهای متفاوتی دارند. روش الکترورسی بسیار منعطف بوده و برای تولید نانو الیاف از طیف وسیعی از مواد پلیمری با محدوده وسیعی از قطر الیاف کاربرد دارد [۳]. الکترورسی فرآیندی است که در آن از نیروهای الکترواستاتیک برای تولید رشته‌های نازک از محلول پلیمری استفاده می‌شود. در این روش از ولتاژ بالا برای تولید جریان باردار در محلول یا مذاب پلیمر استفاده می‌شود [۴]. سپس محلول توسط یک پمپ به داخل لوله موئین فرستاده می‌شود و در اثر میدان الکتریکی حاصل از منبع تغذیه ولتاژ، مابین نوک لوله موئین و جمع‌کننده، این محلول به‌صورت الیاف بسیار باریک درآمده و روی جمع‌کننده جمع‌آوری می‌شود. در اثر حرکت سیال، حلال تبخیر شده و رشته‌هایی با قطر زیر میکرون روی جمع‌کننده تولید می‌گردد. الکترورسی یکی از روش‌های آسان و کاربردی در

(DEA)، شار آب خالص و پس زنی نمک ندارد. کیم و همکارانش [۱۱] گزارش کردند که غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی ایمید آروماتیک پوشش یافته با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بعد از ۳ روز تحت تابش نور فرابنفش در مواجهه با سلول های میکروبی در یک سیستم اسمز معکوس پایداری شار خوبی دارد. در مقابل، شار غشای خالص در ابتدا بالاتر بود اما پس از آن به سرعت افت کرد. یو و همکارانش [۱۲] دریافتند که عملکرد بالای غشای پلیمری پوشش یافته با TiO_2 در بازیابی شار بعد از فیلتراسیون آلبومین سرم گاوی ۱٪ (BSA) تحت تابش نور تأثیر دارد. یو و همکارانش [۱۲] یک غشای PVDF تجاری را با پلاسما فرآوری کردند و سپس پلیمریزاسیون پیوندی را از طریق غوطه وری آن در محلول اسید اکریلیک آبی نیتروژن دهی شده در غلظت های مختلف انجام دادند تا آب دوستی را افزایش دهند. فرآوری پلاسمایی برای تحریک سطح غشا و تولید رادیکال ها و پیشبرد واکنش های پیوندی انجام شد. سپس TiO_2 به صورت موفقیت آمیز بر روی سطح غشای عامل دار شده نشانده شد.

هیون کو و همکارانش [۱۳]، موفق به ساخت کامپوزیتی فتوآندی از نانو ذرات/ نانو میله دی اکسید تیتانیوم به منظور بهبود قدرت راندمان تبدیل انرژی سلول خورشیدی رنگدانه ای شدند. نانو میله دی اکسید تیتانیوم با استفاده از فرآیند الکتروریسی نانو الیاف دی اکسید تیتانیوم تولید شده و برای به دست آوردن توزیع اندازه یکنواخت نانو میله تحت فشار مکانیکی قرار داده شد. در مقایسه با فتوآند نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم قبلی (اولیه)، راندمان تبدیل دستگاه کامپوزیت نانو میله دی اکسید تیتانیوم به ۳۱٪ افزایش می یابد. نتایج نشان می دهد که ساختار نانو کامپوزیت می تواند هم انتقال سریع الکترون از نانو میله را افزایش دهد و هم ناحیه سطحی نانو ذرات را افزایش دهد. هانگ یان چن و همکارانش [۱۴] نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با تخلخل بالا برای سلول

خورشیدی رنگدانه ای مؤثر ایجاد کردند. نانو میله دی اکسید تیتانیوم آنتاز، با تخلخل بالا با استفاده از الکتروریسی میکرو امولسیون ساده به عنوان مواد فتوآند در سلول خورشیدی رنگدانه ای با راندمان بالا تولید می شود. ساختار متخلخل مخصوص چند مقیاسی با به کارگیری قطرات روغن پارافین میکرو امولسیون به عنوان قالب نازک با هزینه کم تشکیل می شود که نه تنها سایت های جذب مولکول رنگ را تشکیل می دهد، بلکه نفوذ الکترولیت را نیز تسهیل می کند. نتایج نشان داد که اگرچه مقدار کمی رنگ بروی فیلم نانو میله دی اکسید تیتانیوم متخلخل قرار دارند، آن ها توانایی بیشتری برای پراکنده کردن نور، انتشار الکترولیت سریع و طولانی الکترون و طول عمر بیشتری نسبت به نانو ذرات p25 (نانو ذرات تیتانیوم شامل فاز آنتاز و روتایل است) دارند. راندمان تبدیل ۶/۱۷٪ برای نانو میله متخلخل دی اکسید تیتانیوم مبتنی بر سلول خورشیدی رنگدانه ای به دست می آید. علاوه بر این، این مقدار وقتی نانو میله متخلخل به کار رفته شده به عنوان لایه پراکنده ای نور، از دولا به فتوآند ساخته شده باشد، می تواند به ۸/۵۳٪ توسعه پیدا کند که در این صورت عملکرد فتوولتائیک عالی از نانو میله های متخلخل را نشان می دهد. یونگ هی هونگ و همکارانش [۱۵] اثر نانو میله دی اکسید تیتانیوم فاز روتایل بر فتوالکتروسلول خورشیدی رنگدانه ای را بررسی کردند. علیرغم بررسی های انجام شده در مورد کارایی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به عنوان افزودنی در غشاها، تاکنون نانولوله های دی اکسید تیتانیوم در غشاها مورد استفاده قرار نگرفته است. برای تهیه غشاهای نانو الیافی از پلیمر پلی استایرن در فرآیند الکتروریسی استفاده شد و بعد از به دست آوردن فیلم متخلخل متشکل از نانو الیاف به عنوان غشا، نانولوله های دی اکسید تیتانیوم روی آن ها تثبیت گردید. نانولوله های سنتز شده و غشاها از لحاظ ساختاری و عملکردی مورد ارزیابی قرار گرفتند و فعالیت فوتوکاتالیزوری مجموعه

این فلزات در محلول شستشو قرار داده شد و پس از چند دقیقه غوطه‌ور ماندن فلز خارج گردید و با آب مقطر آب‌کشی شد. پس از آماده‌سازی فلزات و محلول الکترولیت موردنظر، با استفاده از یک منبع تغذیه مداری به‌صورت زیر بسته می‌شود: فلز Ti به‌عنوان الکترود کار به قطب مثبت و فلز Pt به‌عنوان الکترود کمکی به قطب منفی متصل شده و اختلاف پتانسیل دو سر مدار به ۴۰ V رسانده شد. هم‌زمان با اعمال ولتاژ محلول الکترولیت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا در طول فرآیند آندایزینگ از انباشته شدن ناهمگون نانولوله‌ها خودداری شود. فرآیند رشد و سنتز نانولوله‌ها در مدت اعمال ولتاژ به مقدار ۳ h صورت می‌گیرد. پس از اتمام این مرحله مدار قطع شده و فلز با آب مقطر آب‌کشی می‌شود. پس از انجام این مرحله، یک لایه اکسیدی روی سطح فلز تشکیل شده و به‌مدت یک شبانه‌روز در دمای اتاق قرار داده شد تا با برخورد با مولکول‌های هوا خشک گردد. سپس نانولوله‌های سطح فلزات خراش داده شد و جدا گردید. این فرآیند تا دستیابی به مقدار کافی از نانولوله‌های TiO_2 تکرار شد.

فرآیند تولید نانو الیاف

مقدار ۲ g پلی استاتین در ۸ mL حلال دی متیل فرمامید (DMF) با استفاده از یک همزن به‌مدت ۲۴ h حل گردید. این محلول در یک سرنگ ۵ mL ریخته شد و الکتروریسی تحت پتانسیل الکتریکی ۲۴ kV انجام شد. فاصله الکترود از صفحه جمع‌کننده ۱۵ cm و سرعت تزریق حدود ۰/۵ mL در h بود. از یک فویل آلومینیومی به‌عنوان جمع‌کننده استفاده شد و نانو الیاف جمع‌آوری‌شده روی فویل به‌مدت ۲ h الکتروریسی شد. با استفاده از صافی (قیف بوخنر) مخلوط‌هایی با درصدهای مختلف نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تهیه و از غشاها عبور داده شد. فرمولاسیون غشاءهای تهیه‌شده در **جدول ۱** آورده شده است.

نانو کامپوزیتی در تخریب و حذف رنگ‌دانه متیلن بلو مطالعه شد. در این مطالعه نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شد و به‌صورت افزودنی در غشاها نانوالیافی استفاده گردید.

بخش تجربی

مواد لازم

پلی استاتین تهیه‌شده از شرکت پترومل، دی متیل فرمامید (DMF)، اتیلن گلیکول و آمونیوم فلوراید تهیه‌شده از شرکت مرک، هیدروفلئوریک اسید و نیتریک اسید تهیه‌شده از شرکت سیگما آلدریچ و آب مقطر استفاده‌شده است.

روش کار

سنتز نانولوله‌های TiO_2 به‌روش آندایزینگ

به‌منظور سنتز نانولوله‌های TiO_2 به‌روش آندایزینگ ابتدا باید محلول الکترولیت موردنظر تهیه‌شده و فلزات مورد استفاده در آند و کاتد که به‌ترتیب Ti و Pt هستند جهت قرارگیری در مدار آماده‌سازی شوند.

محلول الکترولیت مورد نیاز آندایزینگ

به‌منظور انجام آندایزینگ باید محلول الکترولیتی ساخته شود که در ولتاژ موردنظر رسانایی خوبی از خود نشان دهد، برای این منظور ۰/۵ g پودر آمونیوم فلئورید و ۲/۵ mL آب مقطر در یک بالن حجمی ۱۰۰ mL ریخته شد و با اتیلن گلیکول به حجم رسانده شد.

آماده‌سازی فلزات Ti و Pt

در قدم اول، ورقه‌های فلز Ti در ابعاد تقریبی 5×10 cm برش داده و با سنباده زیر با شماره P ۱۰۰ سطح فلز به‌خوبی صیقل داده شد تا سطح عاری از هرگونه آلودگی گردد و در قدم بعد با سنباده نرم به شماره P ۴۲۰ دوباره سطح جلا داده شد تا صاف و روشن گردد. سپس فلز با آب مقطر شستشو داده شد. برای پاک‌سازی کامل فلز Ti و ورق Pt از هرگونه آلودگی‌های سطحی و ناخالصی به‌ترتیب

جدول ۱ انواع غشاهای پلی استایرن تهیه شده با درصد های مختلف دی اکسید تیتانیوم

شماره غشا	وزن کلی مخلوط (برحسب g)	مقدار حلال DMF (برحسب g)	مقدار پلیمر PPS (برحسب g)	مقدار وزنی پرکننده (TiO ₂) %
۱	۱۰	۸	۲	۰
۲	۱۰	۸	۲	۰/۰۲
۳	۱۰	۸	۲	۰/۰۵
۴	۱۰	۸	۲	۰/۱

شناسایی

آزمون هایی که در این مقاله در راستای شناسایی ساختارهای تهیه شده انجام شد، شامل SEM-FE، FT-IR، EDX، XRD، TGA می باشد. آنالیز SEM-FE با دستگاه مارک MIRA3 FE-GSEM ساخت کمپانی TESCAN کشور جمهوری چک صورت گرفت. رسانا بودن سطح نمونه، شرط لازم برای بررسی نمونه در آنالیز SEM-FE است. آنالیز EDX به کمک دستگاه Bruker ساخت کشور آلمان برای آنالیز عنصری مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز FT-IR با دستگاه Nexus-670 ساخت کمپانی Ther-mo Nicolet آمریکا برای پایش گروه های عاملی نمونه قبل و بعد از عامل دار شدن با نانولوله های دی اکسید تیتانیوم مورد استفاده قرار گرفت. این روش طیف سنجی براساس جذب امواج فروسرخ توسط نمونه استوار است و روش بسیار مفید برای بررسی گروه های عاملی و تأیید عامل دار شدن ساختارهای تهیه شده و بستر پلیمری است. برای انجام آنالیز XRD از دستگاه Panalytical از کشور هلند با مدل Xpert pro برای مطالعه ساختار مواد بلوری مورد استفاده قرار گرفت. در این مقاله برای بررسی ساختار نمونه از نقطه نظر حرارتی از آنالیز TGA استفاده شد. در این روش حرارت دهی نمونه تا محدوده ای انجام می شود و تجزیه حرارتی نمونه براساس اتلافات جرم آن به صورت نموداری رسم می شود که برای مطالعه ساختار ذرات بسیار مفید است.

اندازه گیری زاویه تماس

برای اندازه گیری زاویه تماس آب و بررسی میزان آب دوستی سطح غشاء پر شده با نانولوله های دی اکسید تیتانیوم ابتدا با یک سرنگ روی هر کدام از غشاهای تهیه شده، چند قطره آب قرار داده شد. سپس توسط دوربین در مقطع عرضی از آن قطرات و سطح غشاء عکس گرفته شد و با استفاده از نرم افزار image J زاویه سطح تماس آب با هر کدام از غشاها تعیین شد.

آزمون تورم

تست تورم در این تحقیق با برش غشاها به ابعاد ۱ cm در ۱ انجام شد و قبل و بعد از قرار گیری آنها در آب به مدت ۲۴ h توزین شدند و میزان افزایش وزن به عنوان میزان تورم غشاها در اثر محیط آبی بیان گردیدند (رابطه ۱).

$$Q = \frac{W_s - W_D}{W_D} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، W_s وزن تر و W_D وزن خشک می باشد. درصد تورم به وزن تر و تخلخل غشا بسیار وابسته است.

اندازه گیری تخلخل

اندازه گیری تخلخل در این تحقیق به عنوان حجم حفرات تقسیم بر حجم کل غشاء تعریف می شود و به کمک رابطه ۲ قابل محاسبه است.

$$porosity (\%) = \frac{W_{tw} - \frac{W_{td}}{\rho_k}}{W_{tw} - \frac{W_{td}}{\rho_p}} + \frac{W_{td}}{\rho_p} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه، W_{tw} وزن غشای تر بوده و W_{td} وزن غشای خشک است. در ضمن، ρ_k چگالی آب و ρ_p چگالی پلیمر است.

بحث و بررسی

در این قسمت اقدام به انجام آزمون‌هایی گردید که ساختار شیمیایی و ریخت‌شناسی نانولوله‌ها و غشاهای حاوی این نانو ساختارها تعیین و تأیید گردد. این آنالیزها شامل FTIR، XRD، FE-SEM، EDX و TGA می‌باشد.

طیف‌سنجی فروسرخ

شکل ۱ نتایج طیف‌سنجی فروسرخ را برای پلی استایرن و نانو کامپوزیت نهایی نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار پلی استایرن (نمودار ۱) دیده می‌شود، پیک‌های ظاهرشده در حوالی cm^{-1} ۲۹۱۹ و cm^{-1} ۳۰۳۵ به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات کشش پیوندهای C-H با هیبریداسیون $2sp$ و $3sp$ است که ناشی از پیوندهای ساده و دوگانه ساختار پلی استایرن است. همان‌طور که در اعداد موج پایین‌تر نیز دیده می‌شود، همین کشش‌ها دارای پیک‌های متناظر خمشی در cm^{-1} ۱۴۵۰ و cm^{-1} ۱۳۷۵ است که به‌ترتیب تأیید دیگری بر پیوندهای C-H با هیبریداسیون‌های مذکور ساختار پلی استایرن است. دلیل بعدی بر تأیید ساختار آروماتیک ظهور پیک مشخصه در حوالی cm^{-1} ۱۸۰۰ است که مختص حلقه آروماتیک است. با توجه به نمودار غشای نانو کامپوزیتی پلی استایرن حاوی نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم (نمودار ۲) در **شکل ۱** ظهور پیک در حوالی cm^{-1} ۶۹۰ می‌تواند مربوط به برقراری برهمکنش شیمیایی میان پلی استایرن و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم باشد. همین موضوع تا حدی عامل دار شدن و افزوده شدن این نانو ذرات را به ماتریس پلیمری تأیید می‌نماید. از طرف دیگر، پیک نسبتاً ضعیف در حوالی cm^{-1} ۶۹۰ مربوط به کشش Ti-O می‌باشد و دلیل قاطع برافزوده شدن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ساختار پلی استایرن است.

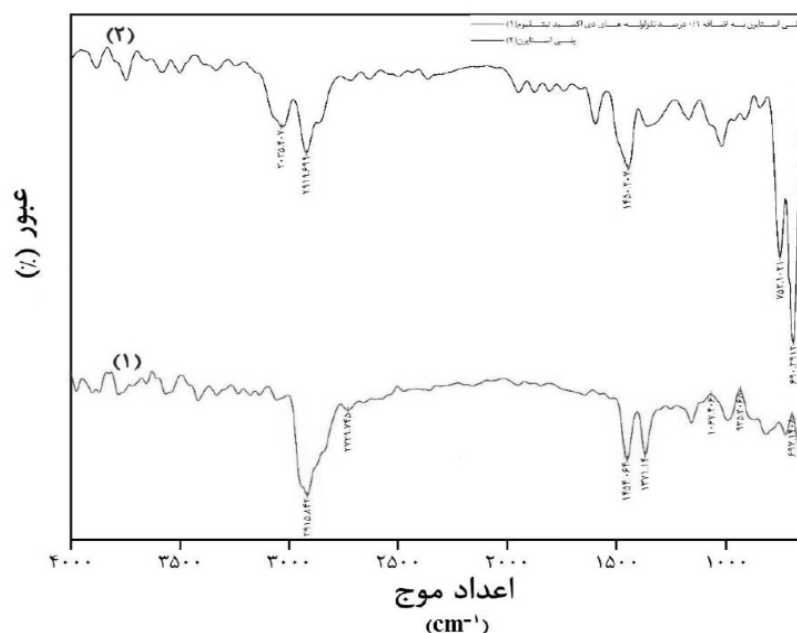
مطالعات بلورنگاری و پراش پرتو ایکس

نمودار ارائه‌شده در **شکل ۲** مربوط به پراش پرتو ایکس نمونه بدون دی‌اکسید تیتانیوم و نانو کامپوزیت حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد.

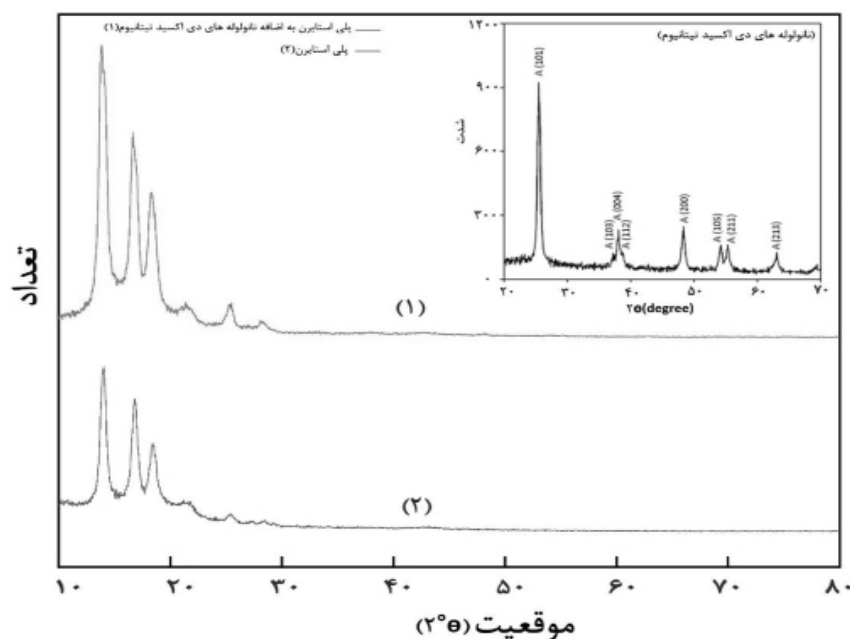
هر نمونه از غشاها توزین شد و در ظرف آب فروبرده شد و به‌مدت ۲۴ h نگهداری گردید. این آزمون سه مرتبه انجام شد و سپس تخلخل به‌صورت میانگین محاسبه گردید.

بررسی خاصیت فوتوکاتالیزوری غشاهای نانو کامپوزیت

در این مطالعه از دو روش برای بررسی حذف رنگ متیلن آبی از آب استفاده شد. روش اول بر اساس جذب با بررسی رفتار فوتوکاتالیزوری غشاها در محلول و روش دوم با توجه به خاصیت فوتوکاتالیزوری غشا در حین فیلتراسیون انجام شد. در روش اول، غشای تهیه‌شده در این تحقیق با توجه به دارا بودن نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم که یک ماده نور فعال با خواص فوتوکاتالیزوری است، تحت فرآیند تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب، به‌منظور تجزیه فوتوکاتالیزوری متیلن آبی در حضور غشاهای تهیه‌شده، محلول آبی این رنگ با غلظت ۱۰ ppm تهیه و به‌مدت ۱۰ h در یک ظرف به‌دور از نور نگهداری شد. بعد از مرحله تاریکی یک مرحله فوتوکاتالیز با محلول رنگ بدون حضور فتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی انجام گرفت، تا برهم‌کنش رنگ با نور مرئی مشخص شود. غشاهای تهیه‌شده با اندازه‌های معین برش داده شدند و در حجم معینی در بشرهای حاوی محلول رنگ غوطه‌ور شدند. سپس، ظروف موردنظر در معرض یک منبع نور فرابنفش قرار گرفت. بعد از انجام این آزمایش به‌مدت ۲۴ h تغییر قابل سنجشی در غلظت رنگ حاصل نشد. در روش دوم، غشا به‌اندازه محفظه سل نانو فیلتراسیون برش داده و در محفظه قرار گرفت. سپس محلول متیلن آبی با غلظت ۱۰ ppm از سل فیلتراسیون عبور داده شد. از محلول آبی ورودی و خروجی سل در طول موج ۶۶۵ nm جذب گرفته شد تا میزان حذف رنگ محاسبه گردد. لازم به ذکر است که در این روش از دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش مرئی، برای پایش و بررسی حذف رنگ استفاده شد.



شکل ۱ نمودار طیفسنجی پلی استایرن و نمونه حاوی دی اکسید تیتانیوم



شکل ۲ نمودار پراش پرتوایکس نانولوله های دی اکسید تیتانیوم و پلی استایرن و نانو کامپوزیت پلی استایرن حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

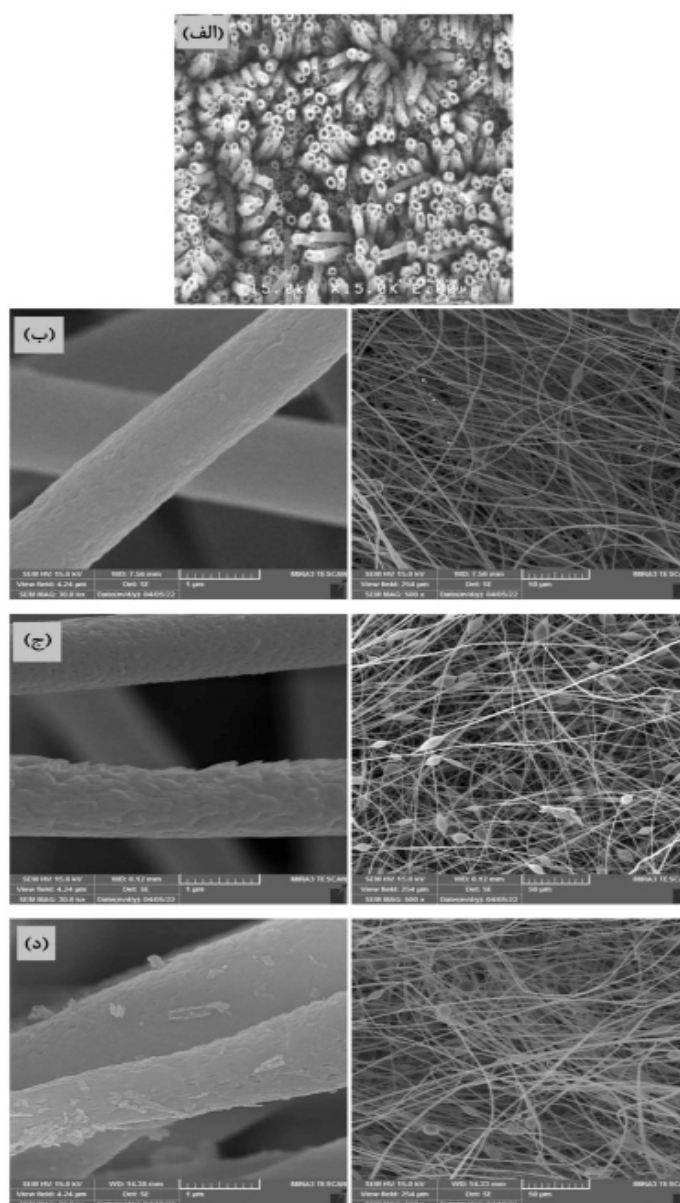
به ۴۸° به سختی قابل مشاهده هستند که با صفحات بلوری دی اکسید تیتانیوم دارای انطباق و همخوانی هستند. با توجه به الگوی مشاهده شده XRD و همچنین منابع موجود تیتانیوم سنتز شده از نوع آناتاز است.

که به دلیل نظم ضمنی موجود در ساختار پلی استایرن و نانو کامپوزیت تهیه شده تغییر فاحشی در نمودار پراش دیده نمی شود. با در نظر گرفتن این مباحث، پیک های مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، در موقعیت های متناظر خود در ۳۷، ۲۵ و

بررسی تصاویر میکروسکوپی روبشی الکترونی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانولوله‌های سنتز شده و غشاهای الیافی در **شکل ۳** آورده شده است. در تصاویر مربوط به نانولوله‌ها که در **شکل ۳-الف)** دیده می‌شود، فرم نانولوله‌های توخالی به‌وضوح قابل مشاهده است که در سطح بستر تیتانیومی ثبت شده است. طول نانو الیاف در این شکل قابل تشخیص نیست، ولی قطر نانولوله‌ها در حدود ۲۵۰ nm است. در **شکل ۳-ب)** تصاویر الیاف مربوط

به غشاهای پلی استایرن خالی دیده می‌شود. در این شکل الیاف با قطر حدودی ۱ μm با یکنواختی مناسب قابل مشاهده است. در سطح این الیاف هیچ گونه نانوذره‌ای دیده نمی‌شود. تصاویر الیاف پلی استایرن دارای ۰/۲ و ۰/۱٪ از نانولوله‌ها نیز در **شکل ۳-ج) و د)** آورده شده است. مشخص است که در درصد پایین، این نانولوله‌ها قابل تشخیص نیست، ولی در غشای با درصد بالای نانولوله این افزودنی به‌وضوح قابل مشاهده است.



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پلی استایرن با بزرگ‌نمایی ۱ و ۵۰ میکرومتر (الف) نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم، (ب) نانو الیاف پلی استایرن (ج) نانو کامپوزیت حاوی دی‌اکسید تیتانیوم با درصد ۰/۲ و (د) نانو کامپوزیت PS/TiO_2 با ۰/۱ دی‌اکسید تیتانیوم

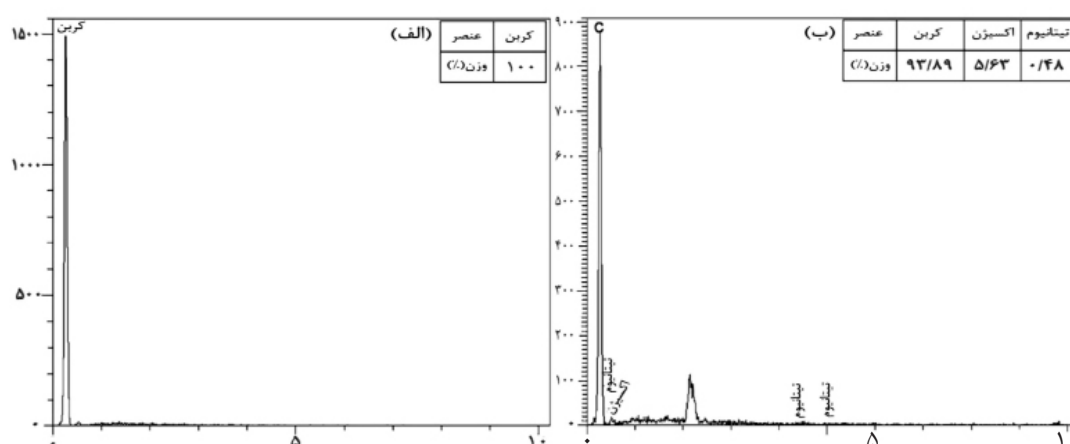
و در سطح الیاف به خوبی پخش شده‌اند.

بررسی نمودارهای پراش انرژی پرتو ایکس

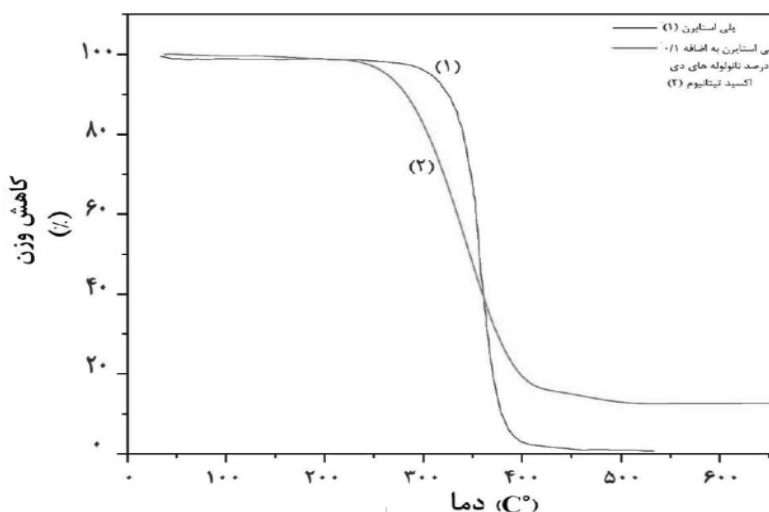
نمودارهای موجود در **شکل ۴** نشان‌دهنده عناصر موجود در ماتریس پلی استایرن فاقد نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم و پلی استایرن اصلاح‌شده با نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. همان‌طور که در طیف EDS نانو کامپوزیت حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم دیده می‌شود، عناصری از قبیل تیتانیوم، اکسیژن و کربن در ساختار وجود دارند که تأییدکننده تهیه موفقیت‌آمیز نانو کامپوزیت پلی استایرن حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم است.

تحلیل وزن سنجی حرارتی

شکل ۵ نشان‌دهنده ترموگرام TGA برای پلیمر



شکل ۴ الف) نمودار پراش انرژی پرتو ایکس پلی استایرن ب) نمودار پراش انرژی پرتو ایکس نانو کامپوزیت PS/TiO₂



شکل ۵ تحلیل وزن سنجی حرارتی برای پلی استایرن و PS/TiO₂

عاری از نانو ذرات (نمودار ۱) و نانو کامپوزیت PS/TiO₂ (نمودار ۲) است. همان‌طور که در این نمودارها مشاهده می‌شود، پلی استایرن افت وزنی را در دمای ۳۵۰ °C نشان داده و تا ۵۰۰ °C تقریباً تمام وزن خود را از دست داده، که به صورت ترکیبات فرار خارج می‌شود. تنها تفاوت ملاحظه شده در نمودار نانو کامپوزیت در اثر افزوده شدن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، دمای تجزیه کاهش یافته و خاکستر باقی‌مانده نهایی به دلیل وجود نانولوله‌ها بالاتر از پلی استایرن عاری از دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. این امر به نحوی می‌تواند دلیلی برافزوده شدن دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار پلی استایرن باشد.

آزمون تورم غشا

شکل ۶ نشان‌دهنده نتایج تورم در غشاهای حاوی مقادیر مختلف نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم است. همان‌طور که در آزمون زاویه تماس آب نیز بیان شد، بالا رفتن میزان نانو ذرات در ماتریس غشاء با کاهش زاویه تماس و بالا رفتن آب‌دوستی آن رابطه مستقیم دارد. در همین راستا، هرچه یک غشاء آب‌دوست باشد، درصد تورم آن در حضور آب نیز بالاتر می‌رود. این حقیقت در نمودار **شکل ۶** نشان داده شده است.

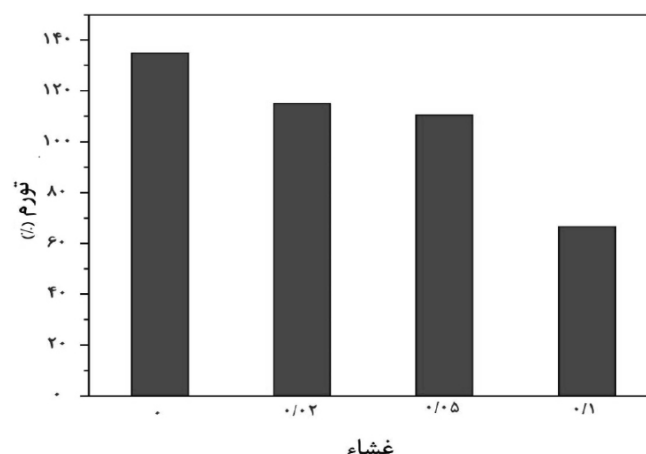
مطالعه تخلخل غشاهای نانو کامپوزیتی

نمودارهای ارائه شده در **شکل ۷** مربوط به منحنی

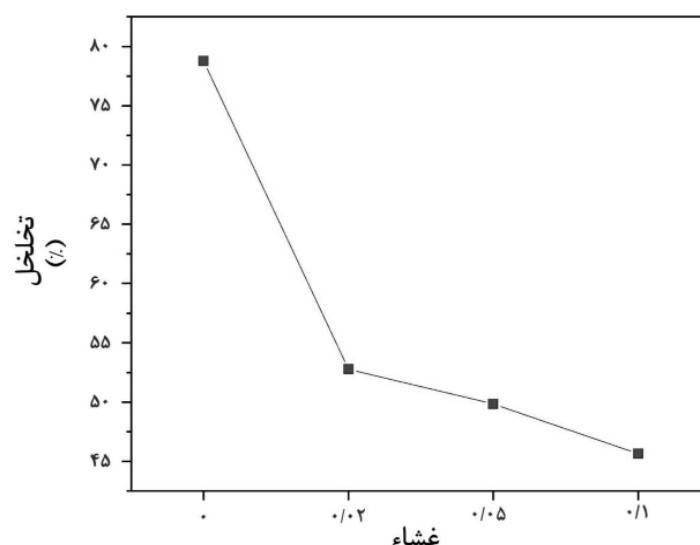
غشای نانو کامپوزیتی تهیه شده با درصدهای مختلف نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. همان‌طور که در این نمودار نیز ملاحظه می‌شود، با بالا رفتن میزان نانو ذرات در ماتریس پلیمر تخلخل کاهش می‌یابد و این امر با انسداد حفرات سطحی و عمقی ساختار نانو کامپوزیت رابطه مستقیم دارد. با بالا رفتن غلظت دی‌اکسید تیتانیوم در ماتریس و بروز پدیده کلوخه شدن عملکرد مفید غشا نیز کاهش می‌یابد.

بررسی زاویه تماس آب در غشاهای نانو کامپوزیتی

میزان برهم‌کنش یک غشا یا سطح با مولکول‌های آب، معیار بسیار مهمی است.



شکل ۶ میزان تورم غشاهای نانو کامپوزیت تهیه شده با نسبت‌های وزنی مختلفی از TiO_2



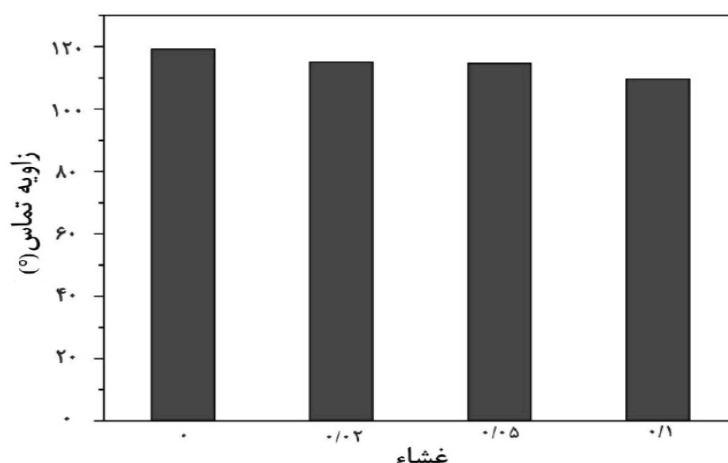
شکل ۷ میزان تخلخل غشاهای تهیه شده در این تحقیق با درصدهای مختلف دی‌اکسید تیتانیوم

اِعمال فشار انجام گرفت و نتایج در **شکل ۹- الف)** آورده شده است. این تست بار دیگر بعد از اینکه غشاها برای مدت محدودی تحت فشار ۰/۵ bar قرار گرفتند، در شرایط بدون فشار تکرار شد. نتایج این حالت با حالت قبلی در شکل مقایسه شده است. غشاهای M3 و M4 بدون اِعمال فشار اولیه، شاری را در شرایط بدون فشار نشان ندادند، در صورتی که بعد از اِعمال فشار اولیه، شار آب خالص قابل اندازه گیری بود. این نتایج نشان می دهد که در غشاهای حاوی نانولوله های تیتانیوم دی اکسید به دلیل مسدود شدن منافذ سطح، شار خروجی در فشار صفر بار مشاهده نشد. در صورتی که با اِعمال فشار و تر شدن نانولوله ها، شار قابل اندازه گیری می شود.

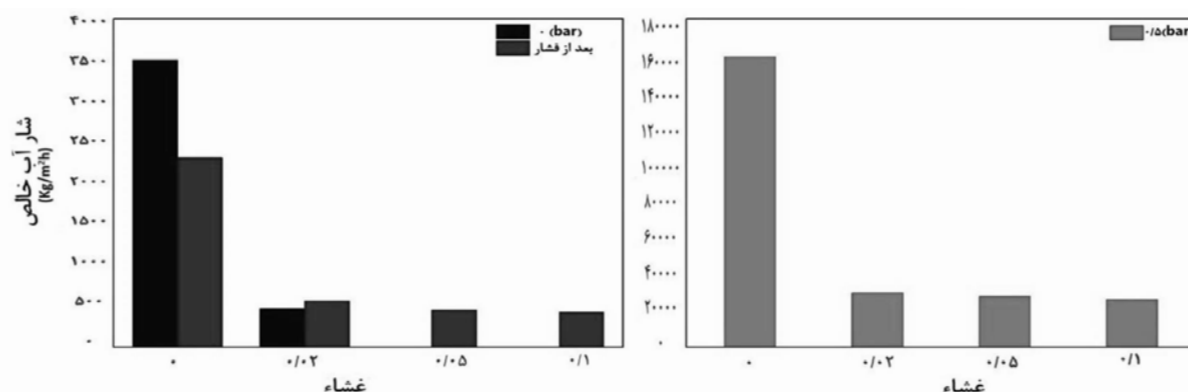
به نحوی تعیین کننده میزان آب دوستی و عملکرد آن غشا در برابر مواد آلاینده است. **شکل ۸** نشان دهنده میزان زوایای تماس غشاهای مختلف نانو کامپوزیتی حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم است که در مقایسه با غشای عاری از نانوذره (۱) به تصویر کشیده شده است. همان طور که در نمودار نیز مشاهده می شود، با بالا رفتن میزان نانوذره در ماتریس پلی استایرن، میزان زاویه تماس کاهش می یابد و این امر با ماهیت آب دوست نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و تأثیر آن بر ماتریس آب گریز پلیمری ارتباط مستقیم دارد.

اندازه گیری شار آب خالص در غشاها

برای بررسی شار آب خالص در غشاهای تهیه شده، شرایط مختلفی استفاده شد. اندازه گیری شار بدون



شکل ۸ آزمون زاویه تماس آب برای غشاهای نانو کامپوزیت PS/TiO₂ با درصد های مختلف دی اکسید تیتانیوم



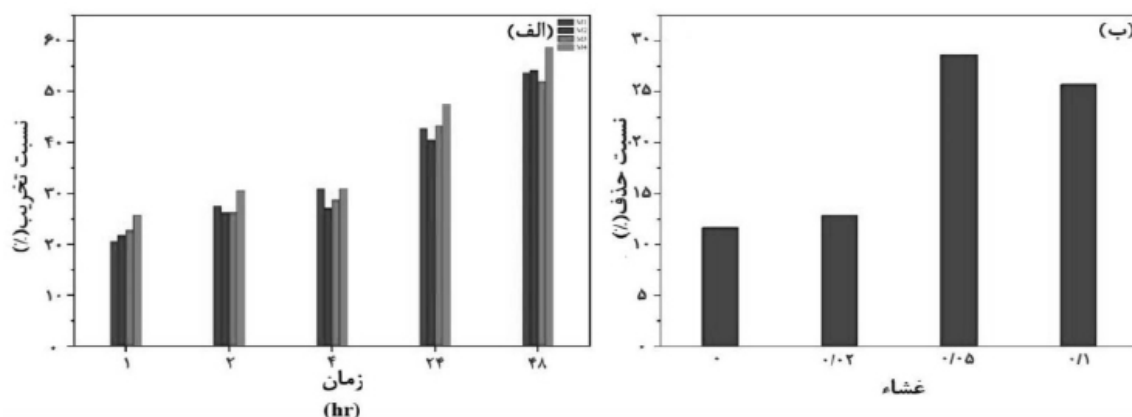
شکل ۹ الف) نمودار بررسی میزان جریان آب در غشاهای نانو کامپوزیتی پلی استایرن حاوی نانولوله های دی اکسید تیتانیوم با درصدهای مختلف تحت شرایط متفاوت اعمال فشار، **ب)** نمودار بررسی میزان جریان آب در غشاهای نانو کامپوزیتی پلی استایرن حاوی مقادیر مختلف نانولوله های دی اکسید تیتانیوم در فشار ۰/۵ bar

لامبرت غلظت باقی مانده رنگ به دست آید. براساس نتایج حاصل، غشای حاوی 0.1 g/V50 نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم دارای عملکرد حذف رنگ به بهترین نحو بود. به عبارت دیگر، با افزایش درصد نانولوله، بازده فعالیت فوتوکاتالیزوری بهبود یافت و با گذشت زمان، بازده حذف در نمونه‌ها افزایش پیدا کرد. این مشاهدات مؤید کاربری مناسب و بالقوه پرکننده فعال نوری برای حذف رنگ است. در روش دوم، غشاها در سل بارگذاری شد و محلول متیلن آبی با غلظت 10 ppm از غشا تحت نور فرابنفش عبور داده شد. در غشاهای تهیه شده برای اصلاح غشاء از نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شد و این ترکیب یک ماده نور فعال با قابلیت تولید حامل‌های بار در اثر تهییج فرابنفش با طول موج 254 nm است، لذا در این تحقیق بر آن شدیم تا ویژگی فوتوکاتالیزوری این غشاهای نانو کامپوزیتی را به همراه خاصیت فلیتراسیون رنگ توسط غشاء به صورت توأمان مورد بررسی قرار دهیم. نتایج به دست آمده در **شکل ۱۰-ب)** نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، با بالا رفتن درصد نانولوله، عملکرد غشاها در حذف رنگ بهبود یافته است. براساس نتایج به دست آمده، اندازه گیری متیلن آبی در طول 665 nm در حضور غلظت‌های مختلف نانولوله دی‌اکسید تیتانیوم ثبت شده است.

تست شار در فشار 0.5 bar هم‌اندازه گرفته شد و نتایج در **شکل ۹-ب)** آورده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که نمونه عاری از نانولوله‌ها شار بسیار بالاتری نسبت به نمونه‌های نانو کامپوزیتی دارند. همچنین در غشاهای نانو کامپوزیتی با افزایش میزان نانولوله، کاهش اندکی در شار رخ داده که می‌تواند به دلیل مسدود شدن منافذ غشاء باشد.

ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیزوری غشاهای نانو کامپوزیت

آزمون عملکرد فوتوکاتالیزوری غشا به دو روش مختلف در این مقاله انجام شد. در آزمون اول، غشاها با وزن 0.1 g و با اندازه 1 cm در 1 cm برش داده شدند و در محلول متیلن آبی قرار گرفتند تا رفتار غشاها در حذف فوتوکاتالیزوری رنگ متیلن آبی مورد بررسی قرار گیرد. نتایج این بررسی در **شکل ۱۰-الف)** نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، غشاهای حاوی نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم دارای عملکرد بالای حذف رنگ در حضور لامپ فرابنفش با طول موج 254 nm می‌باشند. بررسی میزان حذف رنگ متیلن آبی از محلول نیز به کمک طیف نورسنجی فرابنفش- مرئی انجام شد و محلول‌هایی که در مجاورت فوتوکاتالیزور قرار گرفتند، با طیف سنج فرابنفش اندازه گیری در طول موج 665 nm بررسی شدند تا طبق قانون بیر-



شکل ۱۰ الف) نمودار حذف رنگ در حضور غشاهای تهیه شده با غلظت‌های مختلف نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در طول موج 665 nm ناحیه فرابنفش-مرئی، **ب)** نمودار بررسی میزان جذب رنگ در حضور غشاهای نانو کامپوزیتی با درصد مختلف نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در آن.

طیف‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت تا حضور نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ماتریس پلی استاتیرن تأیید گردد. نتایج به‌دست‌آمده حاکی از آن است که تخریب رنگ در روش ایستا (استفاده از غشاها به‌عنوان جاذب) و در زمان ۴۸ h به بهترین نحو انجام‌شده است. غشاهای نانو کامپوزیتی تهیه‌شده در فرآیند حذف فیلتراسیون رنگ نیز استفاده شدند و بهترین نتایج با استفاده از غشای حاوی g/V50 و ۰/۰۵ وزنی نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به‌دست آمد. در بررسی انجام شده کاتالیست استفاده شده چه به‌صورت تثبیت شده در سطح غشا و چه در فرآیند فیلتراسیون، حداقل در ۵ سیکل استفاده شده کاهش راندمان نداشت. از دستاوردهای این تحقیق می‌توان در اغلب صنایع غذایی و شیمیایی استفاده نمود و به‌غیراز رنگ‌ها برای حذف اغلب سموم و توکسین‌های گیاهی نیز قابل‌استفاده است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از کسانی که در طول انجام این تحقیق یاری‌رسان کار بودند، ابراز می‌دارند.

غشای حاوی ۰/۰۵٪ دی‌اکسید تیتانیوم دارای بالاترین میزان فیلتراسیون و حذف رنگ بوده است. به‌نظر می‌رسد با افزایش میزان نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم تا ۰/۰۵٪، فعالیت فوتوکاتالیزوری و راندمان حذف هم‌زمان بهبود پیدا کرده است ولی با افزایش مقدار آن به بیشتر از ۰/۰۵٪، به‌دلیل کلوخه شدن، راندمان غشاء در حذف متیلن آبی کم شده است. با مقایسه داده‌های حاصل از دو روش تست مشخص می‌شود که در روش حذف فوتوکاتالیزوری راندمان بهتری حاصل شده است؛ اما با بررسی دقیق‌تر می‌توان دید که راندمان حذف در غشای بهینه (M3) با توجه به‌زمان تست در ابتدای آزمایش حذف بهتری حاصل شده است در صورتی که در تست حذف فوتوکاتالیزوری راندمان ۲۵٪ بعد از ۱ h از زمان آزمایش حاصل شده است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق غشای نانو کامپوزیتی جدیدی برای حذف ترکیبات خطرناک از قبیل متیلن آبی از نمونه‌های آبی تهیه شد. ساخت این غشاء به‌کمک دستگاه الکتروریسندگی انجام شد. لازم به ذکر است که این غشاء نانو الیافی با استفاده از روش‌های

مراجع

- [1]. Supply, W. U. J. W., Programme, S. M. (2014). Progress on drinking water and sanitation: update, World Health Organization, ISBN 9789241507240.
- [2]. Xue, Q., Pan, X., Li, X., Zhang, J. & Guo, Q. (2017). Effective enhancement of gas separation performance in mixed matrix membranes using core/shell structured multi-walled carbon nanotube/graphene oxide nanoribbons, *Nanotechnology*, 28, 6: 065702, DOI 10.1088/1361-6528/aa510d.
- [3]. Huang, Z. M., Zhang, Y. Z. & Kotaki, M. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 63, 15: 2223-2253, doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [4]. Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y. & Martin, B. C. (1999). Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films, *Polymer*, 40, 26: 7397-7407, doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00866-0.
- [5]. Zahmatkeshan, M., Adel, M., Bahrami, S. & Esmaeili, F. (2019). Polymer-based nanofibers: preparation, fabrication, and applications, in *Handbook of Nanofibers*, Springer, 215-261.
- [6]. Van Driel, B., Kooyman, P. J. & Van den berg, K. J. (2016). A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO₂ pigments—From lab to conservation studio! *Microchemical Journal*, 126: 162-171, doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.048.
- [7]. Su, Y., Zhang, X., Han, S., Lei, L. (2008). Preparation of high efficient photoelectrode of N-F-codoped TiO₂ nanotubes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 194, 2-3: 152-160, doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.08.002.

- [8]. Tahmasebpour, R., Babalou, A. A. & Shahrouzi, J. R. (2017). Theoretical and experimental studies on the anodic oxidation process for synthesis of self-ordering TiO₂ nanotubes: Effect of TiO₂ nanotube lengths on photocatalytic activity, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 1: 1227-1237, doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.036.
- [9]. Lee, K., Hahn, R., Altomare, M. & Selli, E. (2013). Intrinsic Au decoration of growing TiO₂ nanotubes and formation of a high-efficiency photocatalyst for H₂ Production, *Advanced materials*, 25(42): 6133-6137, doi.org/10.1002/adma.201302581.
- [10]. Jaleh, B., Madad, M. S., Tabrizi, M. F. & Habibi, S. (2011). UV-degradation effect on optical and surface properties of polystyrene-TiO₂ nanocomposite film, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 8(1): S161-S168.
- [11]. Pasichnyk, M., Václavíková, M. & Melnyk, I. (2021). Fabrication of polystyrene-acrylic/ZnO nanocomposite films for effective removal of methylene blue dye from water, *Journal of Polymer Research*, 28(2): 1-15.
- [12]. Khan, S. U. M., Al-Shahry, M. & Ingler Jr, W. B. (2002). Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂, *Science*, 297(5590): 2243-2245, doi: 10.1126/science.1075035.
- [13]. Kwak, S. Y., Kim, S. H., Kim, S. S. (2001). Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling 1, Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane, *Environmental science and technology*, 35(11): 2388-2394, doi.org/10.1021/es0017099.
- [14]. You, S. J., Sembelante, G. U., Lu, S. C. & Damodar, R. A. (2012). Evaluation of the antifouling and photocatalytic properties of poly (vinylidene fluoride) plasma-grafted poly (acrylic acid) membrane with self-assembled TiO₂, *Journal of Hazardous Materials*, 237: 10-19, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.071.
- [15]. Javed, H. M. A., Que, W., Ahmad, M. R., Ali, K., Irfan Ahmad, M., Haq, A. U. & Sharma, S. K. (2020). Perspective of nanomaterials in the performance of solar cells, *Solar Cells: From Materials to Device Technology*, Springer, 25-54.
- [16]. Chen, H. Y., Zhang, T. L., Fan, J., Kuang, D. B. & Su, C. Y. (2013). Electrospun hierarchical TiO₂ nanorods with high porosity for efficient dye-sensitized solar cells, *ACS applied Materials and Interfaces*, 5(18): 9205-9211, doi.org/10.1021/am402853q.
- [17]. Dhandole, L. K., Mahadik, M. A., Kim, S. G., Chung, H. S., Seo, Y. S., Cho, M., Ryu, J. H. & Jang, J. S. (2017). Boosting photocatalytic performance of inactive rutile TiO₂ nanorods under solar light irradiation: synergistic effect of acid treatment and metal oxide co-catalysts, *ACS applied materials & interfaces*, 9, 28: 23602-23613, doi.org/10.1021/acsami.7b02104.

تطابق چینه‌ای زیرسطحی سازند آسماری در میدان آغا‌جاری و استفاده از آن در کنترل زون بندی مخزن

رضا فتحی ایسوند^۱ رضا موسوی حرمی^{۱*} اسدالله محبوبی^۱ و علی بهداد^۲

۱- گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۲- شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۶

چکیده

در این مطالعه، تطابق چینه‌ای زیرسطحی مخزن آسماری در میدان آغا‌جاری بر اساس یک چارچوب زمانی دقیق متشکل از ۹ خط زمانی ارائه شده است. خطوط زمانی با استفاده از نرم افزار سیکلولاگ به‌دست آمد که منطبق بر سطوح چینه‌ای مهم مانند مرزهای سکانسی و سطوح حداکثر پیشروی سطح آب بودند. تعیین سن خطوط زمانی با استفاده از جدیدترین جداول زون‌های زیستی سازند آسماری صورت گرفت. مرزهای زمانی منطبق بر مرزهای سکانسی بین آشکوب‌های روپلین-شاتین، شاتین، آکی‌تائین و بوردیگالین، به عنوان مرزهای زمانی اصلی و مرزهای منطبق بر سطوح حداکثر پیشروی سطح آب دریا به عنوان مرزهای زمانی فرعی در نظر گرفته شدند. بر اساس این چارچوب زمانی، چهار بسته یا واحد چینه‌ای با ویژگی‌های رخساره‌ای و زیستی خاص خود شناسایی و نام‌گذاری گردید. با استفاده از چارچوب زمانی و با توجه به مطالعات رخساره‌های رسوبی و چینه‌ای مرز سازندهای آسماری و پابده مورد بازنگری قرار گرفت و با دقت بیشتری تعیین گردید. همچنین زون‌بندی قبلی مخزن آسماری در میدان آغا‌جاری مورد بازنگری قرار گرفت و با در نظر گرفتن کیفیت مخزنی، زون‌بندی جدیدی پیشنهاد گردید. زون‌بندی قبلی متشکل از ۵ زون اصلی و ۷ زیر زون فرعی در زون‌بندی جدید به ۷ زون اصلی، بدون زیر زون فرعی تغییر یافت. عملکرد گسل پی‌سنگی هنديجان و بلندای دیرینه مرتبط با آن در شرق میدان آغا‌جاری، ضمن ایجاد تغییرات و حذف بخشی از ضخامت سازندهای زیرین، موجب تغییر ضخامت واحدهای چینه‌ای سازند آسماری و ایجاد پیچیدگی‌هایی در هندسه رسوبات این سازند شده است حاصل این اتفاق، به اشکالات و ابهاماتی در زون‌بندی قبلی منتهی شده بود که با استفاده از زون‌بندی جدید بر مبنای چارچوب زمانی، رفع گردید.

کلمات کلیدی: تطابق چینه‌ای، چارچوب زمانی، واحد چینه‌ای، زون‌بندی مخزن، نرم‌افزار سیکلولاگ.

مقدمه

سازند آسماری در میدان آغاچاری از سنگ‌های کربناته شامل سنگ آهک، دولومیت و همچنین ماسه سنگ، شیل و مارن تشکیل شده است. شیل و مارن عمدتاً در بخش‌های قاعده سازند آسماری (زون تدریجی) در تناوب با سنگ آهک و گاه ماسه سنگ دیده می‌شود. مرز بالایی سازند آسماری با سازند گچساران به صورت ناگهانی و مرز پایینی با سازند پابده با واسطه لایه‌های متناوب شیل، مارن، سنگ آهک مارنی و ماسه سنگ فسیل‌دار به صورت تدریجی است. در بخش غربی میدان، در مجاورت میدان مارون، ماسه سنگ‌ها بخصوص در بخش‌های میانی و پایینی سازند آسماری گسترش بیشتری دارند. تاریخچه عملکرد گسل پی‌سنگی هنديجان واقع در مرز بین میدان آغاچاری و پازنان، باعث ایجاد بلندای دیرینه هنديجان شده است. نیمرخ‌های لرزه‌ای و اطلاعات چاه‌های حفاری شده بیانگر تغییرات ضخامت و گاه حذف قسمتی از سازندهای سروک، ایلام و گورپی در بازه زمانی کرتاسه میانی تا میوسن پایین در این منطقه است [۱-۳]. در مورد سازند آسماری، تغییرات ضخامت در میدان آغاچاری به نحوی است که از غرب به شرق میدان (به سمت مرز میدان‌های آغاچاری و پازنان، محل عبور گسل پی‌سنگی هنديجان و بلندای دیرینه حاصل از آن) کاهش می‌یابد به‌طوری که از حدود ۴۴۰ m در غرب میدان به حدود ۲۵۵ m در شرق میدان می‌رسد. این ویژگی، با ایجاد پیچیدگی‌های ساختمانی و تغییر در هندسه رسوبات و گسترش رخساره‌های رسوبی در شرق میدان آغاچاری، موجب بروز مشکلات و ابهاماتی در فرآیند انطباق چینه‌ای و زون‌بندی مخزن آسماری شده است. زون‌بندی قبلی مخزن آسماری در میدان مورد مطالعه، مشتمل بر ۵ زون اصلی و ۷ زیر زون فرعی، بدون در نظر گرفتن چارچوب زمانی و صرفاً بر اساس تطابق ویژگی‌های سنگ‌شناسی صورت گرفته است. در این بخش از میدان، تعدادی از

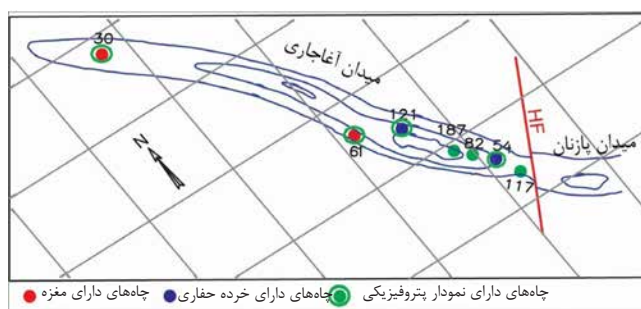
زون‌های مخزنی مرزهای زمانی را قطع می‌کنند. همچنین، مرز زون‌های مخزنی در تعدادی از چاه‌ها به طور صحیح تعیین نشده و اختلافاتی با چاه نمونه ۱۲۱ آغاچاری دارند. با توجه به اهمیت تطابق چینه‌ای و زون‌بندی مخزن، در کمک به انجام بهتر مدل‌سازی استاتیک زمین‌شناسی، و نیز جهت رفع مشکلات و ابهامات گفته شده در بخش شرقی میدان، ضرورت انجام بازنگری در تطابق چینه‌ای و نحوه زون‌بندی مخزن آسماری در این میدان بر اساس چارچوب زمانی دقیق احساس می‌شد.

استفاده از خطوط زمانی در تطابق چینه‌ای و کنترل زون‌بندی مخزن از چندین دهه گذشته مورد استفاده بوده است. زون‌بندی مخازن هیدروکربوری بر اساس دیدگاه و قوانین لیتواستراتیگرافیک که در گذشته رایج بوده است شاید در فواصل کم بین چاه‌ها مشکلی ایجاد نکند اما در مقیاس میدان‌های بزرگ، به علت تأثیر عوامل زمین‌شناسی مختلف اشکالات و ابهامات زیادی به وجود می‌آورد. بنابراین در مطالعات جدید چینه‌شناسی و مخزنی استفاده از روش‌های مبتنی بر خطوط زمانی در تطابق چینه‌ای و زون‌بندی مخازن امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. در این راه، شناسایی و تطابق سطوح مهم چینه‌ای با سن تقریباً یکسان (مانند سطوح ناپیوستگی، مرزهای سکانسی و سطوح حداکثر پیشروی) می‌تواند بسیار کارآمد باشد [۴]. در دو دهه گذشته محققین مختلفی، از روش‌های مطالعه مبتنی بر خطوط زمانی (چینه‌نگاری سکانسی و چینه‌نگاری اقلیمی در قالب نرم‌افزار سیکلولاگ) در مطالعات سطح‌الارضی و زیرسطحی در مقیاس ناحیه‌ای بهره برده‌اند [۵-۱۰]. همچنین افراد مختلفی در مطالعات خود در مقیاس میدان، از روش‌های مبتنی بر خطوط زمانی در زون‌بندی مخزن استفاده نموده‌اند [۱۰-۱۸]. هدف اصلی این مطالعه، رفع ایرادات و ابهامات گفته شده در زون‌بندی قبلی مخزن، از طریق ایجاد یک چارچوب دقیق زمانی با استفاده از نرم‌افزار سیکلولاگ و برقراری تطابق چینه‌ای با کیفیت بالا

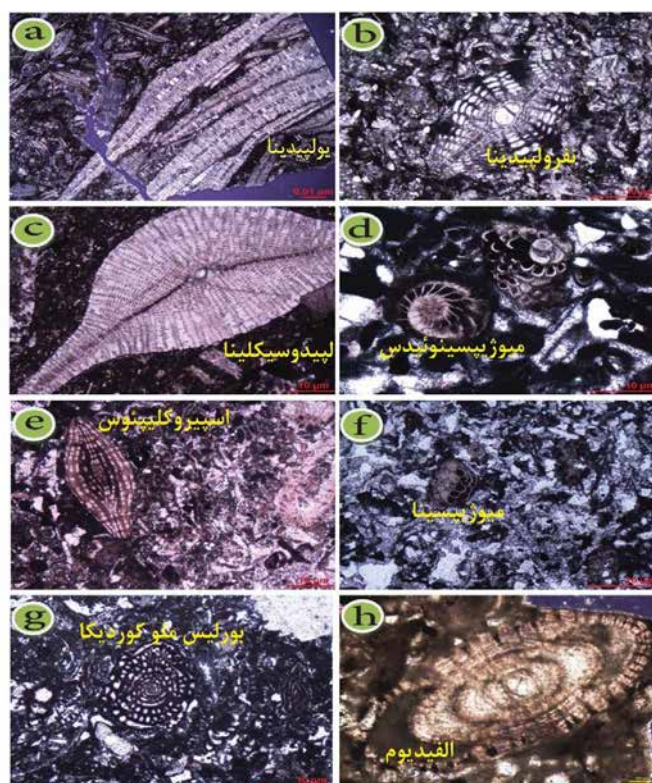
اینتراشلف آسماری [۱۷] تعداد ۳۵۰ مقطع نازک میکروسکوپی دیگر مربوط به چاه‌های آغاچاری ۵۴ و ۱۲۱ مورد مطالعه قرار گرفت. طبقه‌بندی اصلاح شده دانه‌ام [۱۸] توسط امبری و کلوان [۱۹] برای توصیف سنگ‌های کربناته مورد استفاده قرار گرفت. تفسیر رخساره‌ها و محیط‌های رسوبی بر اساس تلفیق همه داده‌ها و مقایسه آنها با مقالات و گزارشات اخیر [۵ و ۷-۱۰] صورت گرفت. با استفاده از چارچوب زمانی و مطالعات رسوب‌شناسی و چینه‌شناسی، واحدهای چینه‌ای با ویژگی‌های زیستی خاص خود شناسایی گردید.

در این مطالعه، چارچوب زمانی دقیقی با استفاده از نمودار گامای مربوط به تعداد ۷ حلقه چاه در نرم‌افزار سیکلولاگ ایجاد گردید (شکل ۳). تعیین سن خطوط زمانی، از جدیدترین جدول زون‌های زیستی الله کرم‌پور دیل و همکاران [۱۶] که حاصل کالیبره کردن سن فسیل‌های شاخص روزنداران بزرگ کفزی^۲ (LBF) با داده‌های سن سنجی ایزوتوپ استرانسیوم است استفاده گردید (شکل ۴).

در بخش مطالعه رخساره‌های رسوبی، ضمن استفاده از داده‌های آنالیز رخساره‌ای قبلی در یال جنوبی



شکل ۳ نقشه UGC افق آسماری میدان آغاچاری و موقعیت چاه‌های مورد مطالعه



شکل ۴ مجموعه فسیل‌های فرامینفرهای بزرگ شاخص (index LBF) سازند آسماری شناسایی شده در میدان آغاچاری

چارچوب زمانی

در سال‌های اخیر، استفاده از نرم‌افزار سیکلولاگ جهت بررسی رخدادهای تقریباً هم‌زمان، روندی روزافزون پیدا کرده است. این نرم‌افزار با استفاده از تئوری چرخه‌ای متأثر از اقلیم^۱ و استخراج سیگنال‌های اقلیمی از نمودارهای حساس به رخساره^۲ مانند لاگ گاما، امکان ساختن چارچوب چینه‌ای-زمانی برای تطابق چینه‌ای را فراهم می‌سازد [۲۱]. در این نرم‌افزار، با استفاده از داده‌های نمودار گاما (CGR/SGR)، نمودار INPEFA^۳ تولید می‌شود که الگوی ظاهری آنها در برقراری انطباق بین چاه‌ها اهمیت دارد [۲۱]. نقاط چرخش و برگشت منحنی‌های نمودار INPEFA ویژگی ارزشمندی است که ارزش زمانی داشته و معرف تغییرات مهم و هم‌زمان در رژیم رسوب‌گذاری ناشی از تغییرات اقلیمی، حوادث ناحیه‌ای بزرگ [۲۲] و یا تغییر در روندهای رسوب‌گذاری می‌باشد [۴] که بین چاه‌ها قابل انطباق می‌باشند. در نمودار INPEFA روند افزایشی رو به بالا را، روند مثبت و روند کاهشی را روند منفی می‌نامند. روند مثبت معمولاً معرف پیشروی دریا^۴ و روند منفی معمولاً معرف پسروی دریا^۵ است [۲۲] نقاط چرخش و برگشت منحنی‌های نمودار INPEFA شامل نقطه

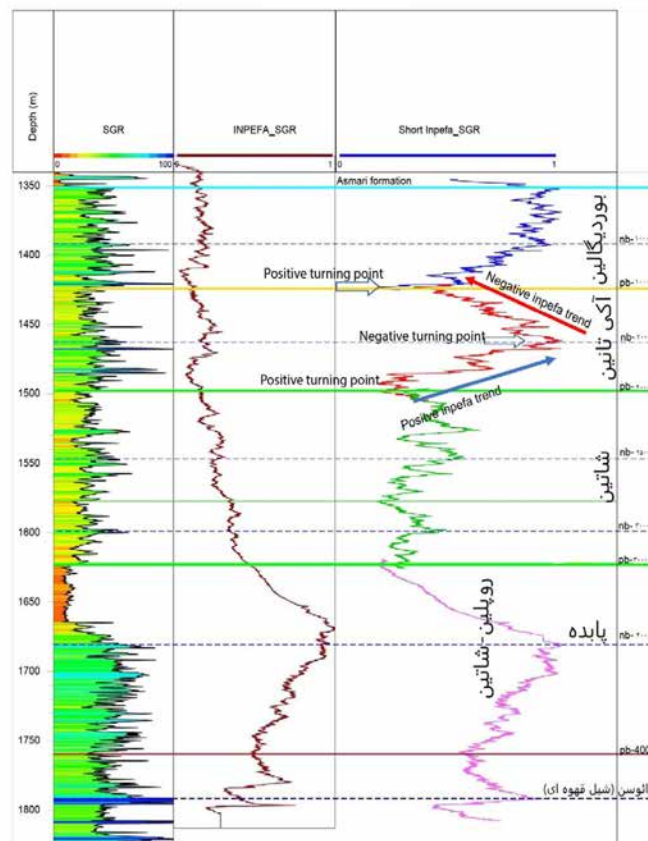
تغییر روند منفی^۶ به مثبت و نقطه تغییر روند مثبت به منفی^۷ می‌باشند (شکل ۵). به‌طور کلی، تغییرات روند مثبت (Pb) در مرزهای سکansı^۸ (SB) رخ می‌دهد و تغییرات روند منفی (NB) سطوح حداکثر سیلابی^۹ (MFS) را نشان می‌دهند. نقاط چرخش و برگشت (NB و PB) منحنی‌های نمودار INPEFA، دارای ارزش زمانی، به عنوان خطوط زمانی در هر چاه به کار می‌روند. در این مطالعه، جهت تهیه چارچوب زمانی، تعداد ۴ مرز PB و ۵ مرز NB به عنوان خطوط زمانی در هر چاه مورد استفاده قرار گرفتند و از اتصال آنها به هم چارچوب زمانی به‌دست آمد (جدول ۱ و شکل ۵). با توجه به نبود داده‌های سن سنجی ایزوتوپ استرانسیوم برای میدان مورد مطالعه و این نکته که در مطالعه الله کرم‌پور دیل و همکاران [۱۶]، انطباق خوبی با دقت حدود نیم میلیون سال بین فسیل‌های روزن‌داران شاخص و سن سنجی به روش ایزوتوپ استرانسیوم (Sr) در مطالعات چینه‌شناسی سازند آسماری زون ایزده و فروافتادگی دزفول به‌دست آمده بود، در این مطالعه، جدیدترین جدول زون‌های زیستی الله کرم‌پور دیل و همکاران [۱۶] در تعیین سن خطوط زمانی اصلی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱ خطوط زمانی تعیین شده در این مطالعه و تعیین سن آنها با استفاده از جدول زون‌های زیستی

Pb-Nb		سن	آشکوب	سازند	**
Nb-1000		۲۰/۴۴	بوردیگالین	آسماری	سنگ آهک
Nb-2000		۲۳/۰۳	آکی تانین		
Nb-2500 Nb-3000		۲۷/۸۵	شاتین		
Nb-4000		روپلین-شاتین		پابده	سنگ آهک
Pb-4000					

1. Theory of climate-driven Cyclicity
2. Facies-Sensitive Logs
3. Integrated Predicate Error Filter (INPEFA)
4. Transgressive
5. Regressive
6. Positive Turning Point
7. Negative Turning Point
8. Sequence Boundary (SB)
9. Maximum Flooding Surface (MFS)

Aj-187



شکل ۵. نمایی از تفسیر منحنی INPEFA در نرم‌افزار سیکلولاگ در چاه ۱۸۷ آگاجاری همراه با مرزهای زمانی اصلی و فرعی

استفاده قرار گرفتند (جدول ۲).

چینه‌نگاری زیستی

در دهه‌های گذشته، زیست چینه‌نگاری رسوبات الیگومیوسن زاگرس توسط محققین مختلفی انجام گرفته است [۲۳ تا ۲۵] که مهم‌ترین ایراد آنها عدم تفکیک آشکوب‌های روپلین و شاتین بود. در سال‌های اخیر، محققین مختلفی از داده‌های سن سنجی ایزوتوپ استرانسیم در تعیین سن سازند آسماری استفاده نموده و ضمن انطباق آن با فسیل‌های روزنداران بزرگ (LBF) شاخص، زون‌بندی زیستی دقیق‌تری برای سازند آسماری ارائه نموده‌اند [۵، ۷، ۱۹]. در این مطالعه با بررسی فسیل‌های روزنداران بزرگ شاخص (شکل ۶) و استفاده از جدول زون‌بندی زیستی جدید الله کرم‌پور دیل و همکاران [۱۶] هفت زون زیستی (A، B، C، D، E، F، G) مربوط به آشکوب‌های روپلین-شاتین تا بوردیگالین تعیین گردید که در تعیین سن خطوط زمانی مورد

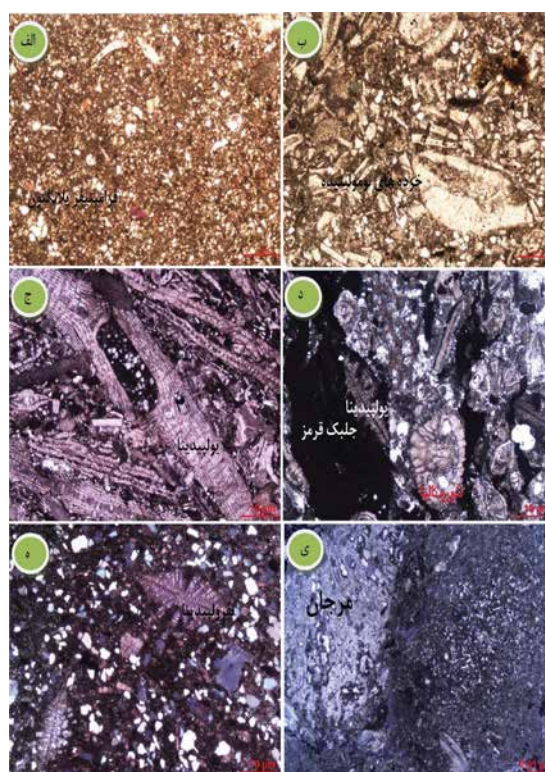
توصیف رخساره‌های رسوبی

در این تحقیق، با استفاده از داده‌های چاه‌های ۶۱ و ۳۰ میدان آگاجاری [۱۷]، و مطالعه مقاطع نازک میکروسکوپی مربوط به چاه‌های ۵۴ و ۱۲۱ از جنبه‌های مختلف خصوصیات سنگ‌شناسی، بافتی و اجزای تشکیل‌دهنده رسوبات (روزنداران بنتیک، مرجان‌ها و جلبک‌ها)، تعداد ۱۲ رخساره شناسایی گردید (جدول ۳) که در ۴ زیرمحیط رمپ بیرونی، رمپ میانی، پشته کم عمق^۱ و رمپ داخلی قرار گرفتند (شکل‌های ۶ و ۷). رخساره‌های شناسایی شده در این مطالعه به صورت خلاصه در جدول ۳ (همراه با داده‌های چاه‌های ۳۰ و ۶۱ مربوط به مطالعات قبلی) آورده شده است.

1. Shoal

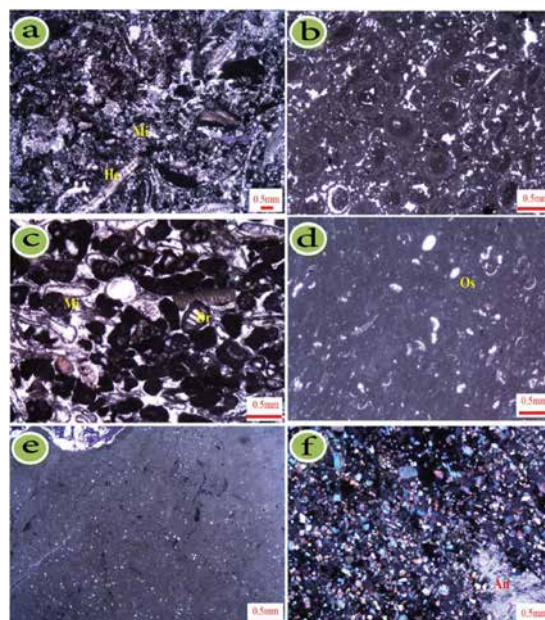
جدول ۲ زون‌های زیستی معرفی شده برای سازند آسماری میدان آغاچاری [۱۷] با اضافه نمودن چاه‌های ۵۴ و ۱۲۱).

دوره	آشکوب	زون‌های زیستی الله کرم‌پور دیل (۲۰۲۰)	زون‌های زیستی (این مطالعه)	زون های زیستی آسماری (الله کرم پور دیل، ۲۰۲۰)		چاه			
						Aj-54	Aj-30	Aj-61	Aj-121
۱۳۰۰	بوردیگالین	10	G	زون زیستی بوریس ملو		×	×	×	×
	آکی تانین	9	F	زون زیستی دندریتینا رنجی		×	×	×	×
		8	E	زون زیستی میوزیپسینا					
۱۳۰۱	شاتین	7	D	زون تجمعی آرکیاس کیرکونسیس، آرکیاس آسماریکوس، آرکیاس هنسونی، میوزیپسینوئیدس،		×	×	×	×
		6	6-B	C	زون اسپروکلیپتوس و میوزیپسینوئیدس	×	×	×	×
	روپلین-شاتین		6-A	B	زون اسپروکلیپتوس و یولیدینا	×	×	×	×
	روپلین	5		زون تجمعی لپیدوسیکلینا و نومولیتس					
		4		زون لپیدوسیکلینا					
		3		زون نومولیتس و آرکیاس اپرکولینوفرمیس					
		2		زون نومولیتس					
	ائوسن	1	A	بیوفاسیس گلوبیژرینا		×		×	×



شکل ۶ رخساره‌های شناسایی شده ۱ تا ۶ میدان آغاچاری

الف) رخساره شماره ۱: وکستون با فرامینفرهای پلانکتون (عمق ۷۱۵۰ فوت چاه ۵۴ آغاچاری) ب) رخساره شماره ۲: پکستون حاوی فرامینفرهای پلاژیک و بیوکلست همراه با خرده‌های حمل شده نومولیتیده و لپیدوسیکیلینیده (عمق ۷۱۰۰ فوت چاه ۵۴ آغاچاری) ج) رخساره شماره ۳: رودستون حاوی لپیدوسیکیلینیده و نومولیتیده (عمق ۹۶۳۶ فوت چاه ۶۱ آغاچاری) د) رخساره شماره ۴: گرینستون حاوی لپیدوسیکیلینیده و نومولیتیده حاوی نئوروتالیا (عمق ۷۳۳۵ فوت چاه ۶۱ آغاچاری) ه) وکستون ماسه دار حاوی یولپیدینا (عمق ۹۵۶۵ فوت چاه ۶۱ آغاچاری) ی) پکستون / فلوتستون با خرده‌های مرجانی و فرامینفرهای بدون منفذ (عمق ۶۸۶۶ فوت چاه ۳۰ آغاچاری)



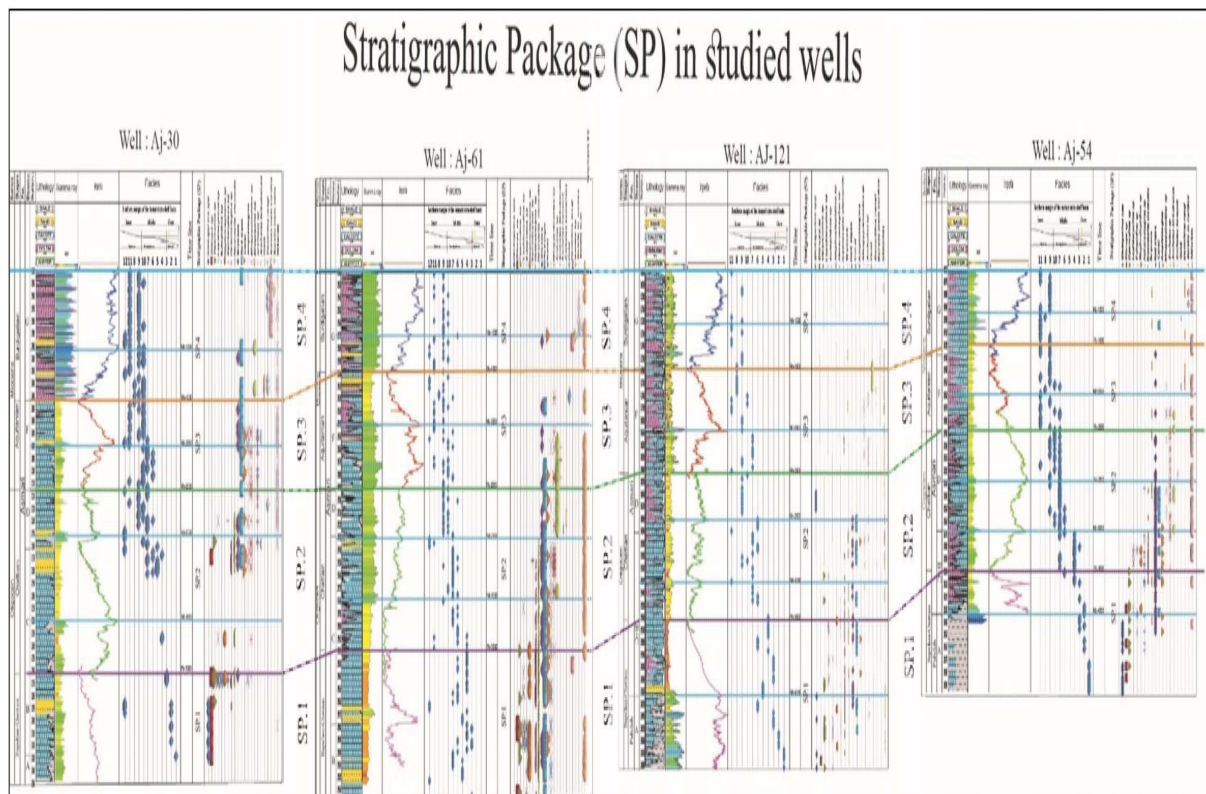
شکل ۷ رخساره‌های شناسایی شده ۷ تا ۱۲ میدان آغاچاری

الف) رخساره شماره ۷: پکستون حاوی کرایناسه آ و فرامینفرهای بدون منفذ همراه با فونای دریای باز (عمق ۹۳۶۹ فوت چاه ۶۱ آغاچاری) ب) پلویید الیید گرینستون همراه با دانه‌های الیید (عمق ۸۵۹۷ فوت چاه ۳۰ آغاچاری) ج) گرینستون با تنوع بالای فرامینفرهای بدون منفذ (عمق ۶۳۹۴ فوت چاه ۳۰ آغاچاری) د) وکستون با فرامینفرهای بدون منفذ (عمق ۸۴۱۴ فوت چاه ۶۱ آغاچاری) ه) دولومیت مادستون با پیچ‌های انیدریتی (عمق ۸۴۵۲ فوت چاه ۶۱ آغاچاری) ی) ماسه سنگ میکریتی با پیچ‌های انیدریتی (عمق ۸۴۱۶ فوت چاه ۶۱ آغاچاری)

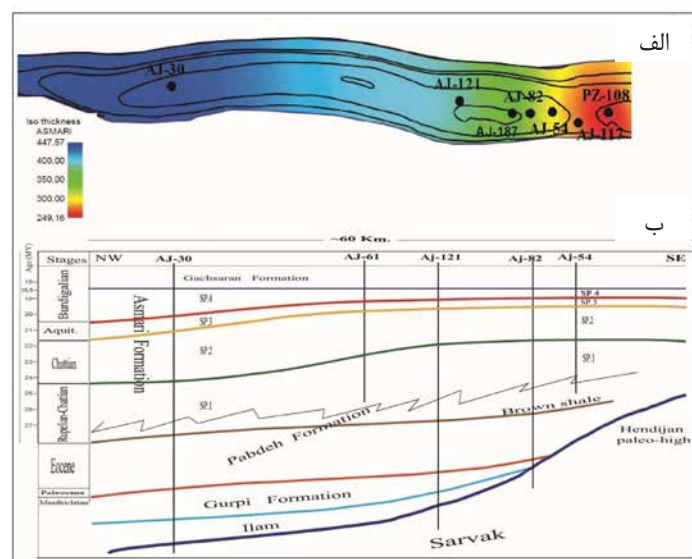
واحد چینهای ۱: ترکیب سنگ‌شناسی این واحد در برگیرنده مخلوط کربنات/ سیلیسی آواری (سنگ آهک، شیل، سنگ آهک ماسه‌ای و سنگ آهک مارنی) مربوط به قاعده سازند آسماری (زون تدریجی) و بخش بالایی سازند پایده می‌باشد. مرز بالایی آن که معرف یک مرز سکانسی است (Pb-3000) منطبق بر مرز آشکوب روپلین-شاتین و از طرفی منطبق بر یک مرز زیست چین‌نگاری مهم و قابل توجه نیز می‌باشد که تقریباً نزدیک به آخرین حد ظهور مجموعه فسیلی روزنداران بزرگ شامل *Lepidocyclus*، *Nephrolepidina*، *Operculina*، *Ditrupe* انتخاب شده است.

بسته‌های زمان-چینه‌ای سازند آسماری در میدان آغاچاری

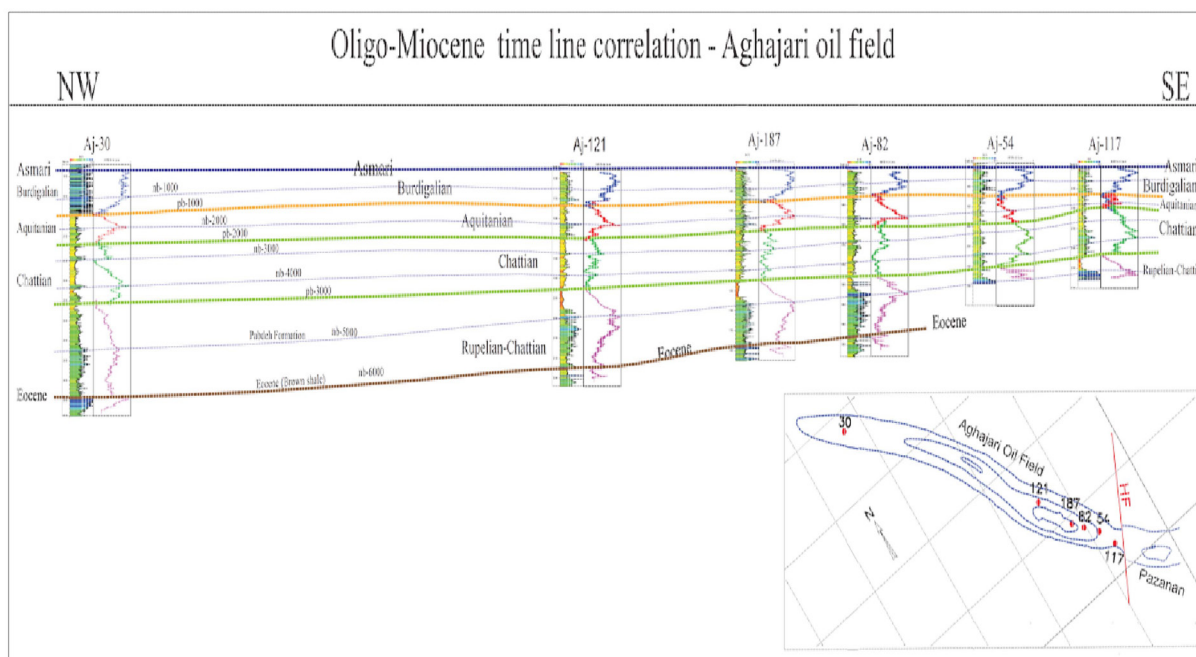
با بررسی الگوهای مشابه منحنی‌های نمودار INPEFA در چاه‌های مورد مطالعه و تلفیق آن با مطالعات رسوب‌شناسی و چین‌شناسی، تعداد ۴ بسته یا واحد چین‌های^۱ با ویژگی‌های رسوبی و زیستی خاص خود شناسایی گردید. تغییرات جانبی در ضخامت، محتوای زیستی و رخساره‌ای این واحدها، قابل دنبال کردن در کل میدان می‌باشند (شکل‌های ۸ تا ۱۰). واحدهای چین‌های از پایین به بالا عبارتند از:



شکل ۸ تطابق واحدهای چین‌های سازند آسماری در چاه‌های مورد مطالعه. مرز بالایی سازند آسماری به گچساران به عنوان خط مبنا در نظر گرفته شده است.



شکل ۹ الف) نقشه تغییرات ضخامت سازند آسماری در میدان آغاچاری ب) طرح ساده از تطابق واحدهای چینهای سازند آسماری در میدان آغاچاری و تغییرات ضخامت آنها. مرز بالایی سازند آسماری به گچساران به عنوان خط مبنا در نظر گرفته شده است.



شکل ۱۰ تطابق چینهای زمانی در میدان آغاچاری بر اساس خطوط زمانی. مرز بالایی سازند آسماری به گچساران به عنوان خط مبنا در نظر گرفته شده است.

خروج از آب پلتفرم کربناته آسماری و نیز جدا شدن مرکز حوضه آسماری از دریای آزاد همراه بوده است به نحوی که منجر به نهشته شدن انیدریت قاعده‌ای در مرکز حوضه (میدان نفتی پارسی) شده است [۷]. سن این واحد شاتین بوده و حاوی زون‌های زیستی C و D می‌باشد. الگوی خاص نمودار INPEFA با مقدار گامای تقریباً ثابت و یکنواخت در این واحد، معرف الگوی انباشتگی از نوع تجمعی^۱ است که بیانگر تجمع زیاد رخساره‌های مرجانی جلبک قرمز می‌باشد. محتوای زیستی این واحد عمدتاً شامل مرجان، جلبک قرمز، بریوزوآ و به مقدار کمتر نئوروتالیا و هترسترینا می‌باشد که به سمت بالاتر، روزنداران بنتیک مانند آرکیاس غالب می‌شوند بنابراین رخساره‌های غالب رسوبی در این واحد شامل جلبک قرمز-مرجانی (Fa.6) و (Fa.7) است که به سمت بالا به رخساره‌های بنتیک (Fa.9، Fa.10) تبدیل می‌شوند. (شکل ۸). با توجه به تجمع اجزای اسکلتی سازنده این واحد (جلبک قرمز و مرجان) و انطباق آن با رخنمون‌های مجاور (مانند کوه خویز، تنگ گورگدا، کوه رازی و کوه خامی)، که توسط ون بوخم و همکاران [۷] و شب افروز و همکاران [۸] گزارش شده‌اند می‌توان وجود ساختمان‌های مرجانی^۲ را برای این واحد چینهای نیز متصور بود. کاهش تدریجی ضخامت این واحد نیز به سمت ساختار بلندای دیرینه هندیجان در چارت تطابق چینهای میدان قابل مشاهده می‌باشد (شکل‌های ۹ و ۱۰).

واحد چینهای ۳: ترکیب سنگ شناسی این سکانس شامل کربنات با لایه‌های نازک سیلیسی-آواری است. مرز پایینی این واحد (Pb-2000) در بالا توضیح داده شد اما مرز بالایی آن (Pb-1000) منطبق بر مرز سکانسی بین آشکوب‌های آکی تانین و بوردیگالین می‌باشد (شکل‌های ۵ و ۸). بنابراین سن این واحد آکی تانین و حاوی زون‌های زیستی E و F می‌باشد. این واحد عمدتاً متشکل از رخساره‌های رمپ داخلی و پشته کم عمق (Fa.8 تا Fa.12) با

مرز پایینی آن، یک مرز سکانسی (Pb-4000)، درون سازند پاینده قرار دارد که بر روی نمودار گاما و INPEFA قابل تشخیص می‌باشد (شکل‌های ۵ و ۸). زون‌های زیستی A و B در این واحد گسترش دارند بنابراین سن آن روپلین-شاتین می‌باشد. روند افزایشی رو به بالا یعنی روند مثبت در نمودار INPEFA، که بیانگر پیشروی دریا است شامل رخساره‌های رو به بالا عمیق شونده (رخساره‌های رمپ بیرونی Fa.1 و Fa.2) مربوط به بخش بالایی سازند پاینده است که متشکل از شیل با فراوانی روزنداران پلاتکتون (زون زیستی A) می‌باشد. نقطه برگشت منفی منطبق بر راس سازند پاینده (Nb-5000) و بیانگر حداکثر سطح پیشروی دریاست. روند کاهشی نمودار یعنی روند منفی که معرف پسروی دریا می‌باشد و شامل بخش قاعده سازند آسماری متشکل از تناوب سنگ آهک، مارن و شیل و گاهی ماسه سنگ زون تدریجی می‌باشد و رخساره‌های آن با روند کم عمق شونده به سمت بالا (Fa.1، Fa.2، Fa.3، Fa.6) مربوط به انتهای رمپ میانی و مرز رمپ بیرونی و میانی می‌باشند. محتوای زیستی این واحد نشان دهنده تمرکز بالایی از مجموعه فسیلی روزنداران بزرگ شامل Oper-، Nephrolepidina، Lepidocyclina، Ditrupa، culina است (شکل ۸). چارت تطابق چینهای میدان، کاهش تدریجی ضخامت واحد چینهای شماره ۱ به سمت ساختار بلندای دیرینه هندیجان را نشان می‌دهد (شکل‌های ۹ و ۱۰).

واحد چینهای ۲: ترکیب سنگ شناسی این واحد عمدتاً کربناته است، اما در غرب میدان، ماسه سنگ‌های ریزدانه در زمینه گل میکرایتی (Fa.12) و نیز رخساره وکستون با فسیل‌های نومولیتیده و لپیدوسیکیلیننده حاوی دانه‌های زیاد ماسه (Fa.5) به صورت لایه‌هایی با حداکثر ضخامت ۱۵ m نیز در آن گسترش دارند. مرز پایینی واحد (Pb-3000) در بالا توضیح داده شد ولی مرز بالایی آن (Pb-2000) منطبق بر مرز سکانسی بسیار مهم الیگوسن-میوسن می‌باشد که پایین افتادگی شدید سطح آب دریا در مقیاس جهانی را در پی داشته است. در فروافتادگی دزفول این رخداد با شواهدی از

1. Aggradational Stacking Pattern

2. Coral Buildup

فراوانی روزن‌داران پرسلانوز است (شکل ۸). در چارت تطابق چینه‌ای میدان، کاهش تدریجی ضخامت به سمت ساختار بلندای دیرینه هندیجان در این واحد نیز دیده می‌دهد (شکل‌های ۹ و ۱۰).

واحد چینه‌ای ۴: این واحد معرف بالاترین قسمت سازند آسماری است که شامل کربنات و اندکی رخساره‌های سیلیسی آواری است. رخساره سیلیسی آواری (Fa.12)، شامل ماسه سنگ ریزدانه در زمینه گل میکرایتی است که معمولاً حاوی نودول‌های انیدریتی بوده و همراه با سایر رخساره‌های کم عمق رمپ داخلی (Fa.10، Fa.11) دیده می‌شود (جدول ۳ و شکل ۷). مرز پایینی این واحد (Pb-1000) در بالا توضیح داده شده است اما مرز بالایی آن در زیر اولین انیدریت پوش سنگ گچساران قرار دارد این واحد بیشتر از رخساره‌های مردابی رمپ داخلی (Fa. 8 تا Fa.12) تشکیل شده است که در شرایط کم انرژی و کم عمق دریایی نهشته شده‌اند. زون زیستی G با فراوانی روزن‌داران پرسلانوز از قبیل بوریس مشخص می‌شود، بنابراین سن بوردیگالین دارد. این واحد نیز کاهش تدریجی ضخامت به سمت بلندای دیرینه هندیجان را نشان می‌دهد (شکل‌های ۹ و ۱۰).

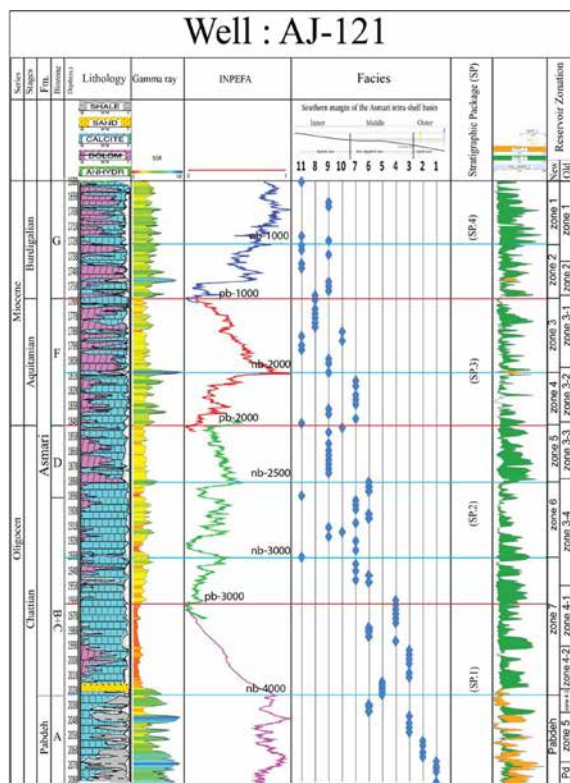
بحث و نتایج

در این مطالعه، از چارچوب زمانی متشکل از ۴ مرز زمانی (Pb) و ۵ مرز زمانی (Nb) (جدول ۱) در تطابق چینه‌ای سازند آسماری در کل میدان، بررسی تغییرات ضخامت واحدهای چینه‌ای-رسوبی و همچنین بررسی زون‌های مخزنی و ارائه زون‌بندی مخزنی جدید آسماری استفاده گردید (شکل‌های ۱۰ تا ۱۲). استفاده از این چارچوب زمانی دقیق در این مطالعه با هدف کنترل زون‌بندی مخزن نتایج متعددی در پی داشت. اولین نتیجه به‌دست آمده استفاده از مرزهای زمانی در بازنگری سرسازند پابده در میدان آغاجاری است. همان‌طور که قبلاً ذکر گردید زون‌بندی قبلی مخزن با دیدگاه

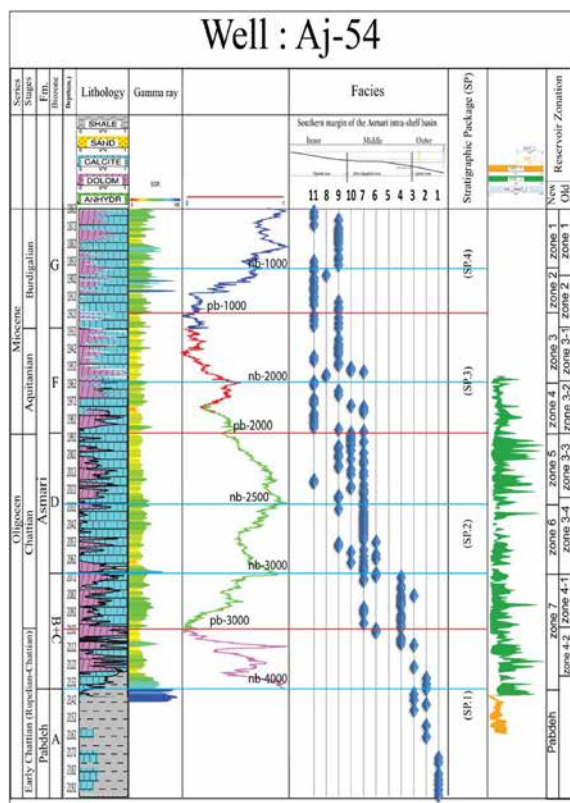
لیتواستراتیگرافیک صورت گرفته است و بنابراین راس سازند پابده نیز با همین دیدگاه لیتواستراتیگرافیک تعیین شده است. از طرفی با توجه به تدریجی و دو زمانه بودن^۱ سازند پابده، مرز سازندهای آسماری و پابده [۵، ۷، ۲۳] و سن سازند پابده به سمت مرکز حوضه جوان‌تر می‌شود بنابراین در این مطالعه با تطابق ناحیه‌ای داده‌های میدان گچساران [۸ و ۹] (نزدیک به خط ساحلی اینتراشلف آسماری) و میدان منصورآباد، مرز زمانی Nb-4000 به عنوان مرز سازندهای آسماری و پابده انتخاب گردید (شکل ۱۰). در زون‌بندی قبلی، مرز زون‌های مخزنی در چاه‌های مختلف نسبت به چاه نمونه ۱۲۱، گاهی تا ۱۰ m نیز با هم اختلاف داشتند این مقدار خطا در زون‌بندی بسیار مهم و قابل توجه است و به خصوص در زون‌های با کیفیت مخزنی بالا مانند زون‌های ۱ و ۳ باعث ایجاد خطاهای بزرگ در بخش مدل‌سازی خواص پتروفیزیکی مخزن^۲ و نهایتاً در حجم سنجی مخزن خواهد شد. در این مطالعه به کمک مرزهای زمانی در قالب نرم‌افزار سیکلولوگ، مرز زون‌های مخزنی با دقت بیشتری تعیین گردید. همان‌گونه که قبلاً نیز گفته شد تاثیر وجود بلندای دیرینه هندیجان باعث کاهش ضخامت واحدهای چینه‌ای در بخش شرقی میدان آغاجاری شده است این اتفاق باعث ایجاد پیچیدگی‌های ساختمانی و تغییر الگوی هندسه رسوبات شده است که اشکالات و ابهاماتی در زون‌بندی مخزن آسماری در این بخش از میدان را در پی داشته است به‌طوری که در زون‌بندی قبلی، در چاه‌های شرق میدان، تعدادی از زون‌های مخزنی، به‌خصوص زون‌های ۳ و ۴ (همراه با زیرزون‌های آنها) مرزهای زمانی را قطع می‌کردند که در این مطالعه، مرز زون‌های مذکور با مرزهای زمانی انطباق داده شد و این ایرادات و ابهامات رفع گردید و در نهایت با توجه به مرزهای زمانی، ویژگی‌های زمین‌شناسی و کیفیت مخزنی زون‌بندی جدید پیشنهاد شد.

1. Diachronus

2. Property Modeling



شکل ۱۱ استفاده از خطوط زمانی در زون بندی و ارائه زون بندی مخزن جدید در چاه نمونه ۱۲۱ آغاجاری



شکل ۱۲ استفاده از خطوط زمانی در زون بندی و ارائه زون بندی مخزن جدید در چاه- نمونه ۵۴ آغاجاری.

ضخامت با ایجاد پیچیدگی‌های ساختمانی و تغییر در الگوی هندسه رسوبات، موجب بروز ابهامات و دشواری‌هایی در تطابق چینه‌ای و زون‌بندی مخزن آسماری در بخش شرقی میدان شده است.

۵- با استفاده از چارچوب زمانی دقیق، ضمن بازنگری در تعیین مرز سازندهای آسماری و پابده، مرز زون‌های مخزنی با دقت بیشتری تفکیک گشته و زون‌بندی جدیدی ارائه گردید.

۶- زون‌بندی مخزنی جدیدی با ۷ زون مخزنی پیشنهاد گردید که با لحاظ نمودن ویژگی‌های زمین‌شناسی و کیفیت مخزنی، تطابق خوبی بین مرز زون‌های مخزنی و مرزهای زمانی در آن مشاهده می‌شود و استفاده از آن باعث رفع ابهامات زون‌بندی در بخش شرقی میدان شد.

۷- در زون‌بندی جدید، مطابق انتظار زون‌های مخزنی با کیفیت مخزنی بهتر در زیر مرزهای زمانی منطبق بر مرزهای سکansı قرار دارند. همچنین واحد چینه‌ای شماره ۲ با سن شاتین به دلیل نوع اجزای سازنده که تمرکز بالایی از مرجان‌ها را شامل می‌شود کیفیت مخزنی نسبتاً خوب و یکنواختی در همه چاه‌ها دارند.

تشکر و قدردانی

نگارندگان بر خود لازم می‌دانند از حمایت شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب برای انجام این پژوهش تشکر نمایند. همچنین از سردبیر محترم و داوران علمی مجله کمال تشکر و قدردانی را داریم.

در زون‌بندی جدید، همبستگی خوبی بین زون‌ها و ویژگی‌های زمین‌شناسی و کیفیت مخزنی مشاهده گردید که در چاه‌های نمونه ۱۲۱ و ۵۴ نشان داده شده است (شکل‌های ۱۱ و ۱۲). مطابق انتظار، زون‌های مخزنی که زیر مرزهای زمانی (Pb) (زیر مرزهای سکansı) قرار می‌گیرند از کیفیت مخزنی بهتری برخوردار هستند. همچنین به دلیل فراوانی و تمرکز اجزای سازنده ساختمان‌های مرجانی در واحد چینه‌ای ۲ با سن شاتین، کیفیت مخزنی نسبتاً خوب و یکنواختی در زون‌های مخزنی این واحد چینه‌ای مشاهده می‌گردد.

نتیجه‌گیری

۱- با استفاده از نرم‌افزار سیکلولاگ، چارچوب زمانی دقیقی متشکل از ۴ مرز Pb و ۵ مرز Nb ساخته شد و در چاه‌های مورد مطالعه اعمال گردید.

۲- تجزیه و تحلیل رخساره منجر به شناسایی ۱۲ رخساره شد که در چهار گروه رخساره‌ای رمپ داخلی، رخساره رمپ میانی، شول و رخساره رمپ بیرونی طبقه‌بندی شدند.

۳- با تلفیق داده‌های رسوبی و چینه‌ای در چارچوب زمانی تهیه شده، تعداد چهار بسته (واحد) چینه‌ای در سازند آسماری شناسایی گردید.

۴- ضخامت واحدهای چینه‌ای، به طور قابل توجهی از غرب به سمت شرق میدان تغییر کرده و نازک‌تر می‌شوند که متأثر از وجود بلندای دیرینه هندیجان در زمان رسوبگذاری آسماری می‌باشد. این کاهش

مراجع

- [1]. Sherkati S Letouzey J (2004) Variation of structural style and basin evolution in the Zagros (Izeh zone and Dezful Embayment), Marine and Petroleum Geology, 21:535 – 554, doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.01.007.
- [2]. Abdollahie Fard I, Braathen A, Mokhtari M, Alavi SA (2006) Interaction of the Zagros fold-thrust belt and the Arabian type, deep-seated folds in the Arabian Plain and the Dezful Embayment, SW Iran. Pet Geosci, 12, 3:4 7 – 62, doi.org/10.1144/1354-079305-706.
- [3]. Farahzadi E, Alavi SA, Sherkati S, Ghasemi M.R (2019) Variation of subsidence in the Dezful Embayment, SW Iran: Influence of reactivated basement structures, Arabian Journal Geosci. 12, 616: doi.org/10.1007/s12517-019-4758-5.
- [4]. Embry A (2009) Practical Sequence Stratigraphy, Canadian Society of Petroleum Geologists' monthly magazine, The Reservoir, between May 2008 and September 2009.
- [5]. Ehrenberg S N, Pickard N A H, Laursen G V, Monibi S, Mossadegh Z K, Svåna T A, Aqrabi A A M, McArthur J M, Thirlwall M F (2007) Strontium isotope stratigraphy of the Asmari Formation (Oligocene-lower

- Miocene), SW Iran, *Journal of Petroleum Geology*, 30(2): 107–128, doi.org/10.1111/j.1747-5457.2007.00107.x.
- [6]. Laursen G V, Monibi S, Allan T L, Pickard N A, Hosseiney A, Vincent B, Hamon Y, Buchem, F S P V, Moallemi A, Druillion G (2009) In: The Asmari Formation revisited: changed stratigraphic allocation and new biozonation, First International Petroleum Conference and Exhibition, Shiraz, Iran, dx.doi.org/10.3997/2214-4609.20145919.
- [7]. Van Buchem FSP, Allan TL, Laursen GV, Lotfpour M, Moallemi A, Monibi S, Motiei H, Pickard NAH, Tahmasbi AR, Vedrenne V, Vincent B (2010) Regional stratigraphic architecture and reservoir types of the Oligo–Miocene deposits in the Dezful Embayment (Asmari and Pabdeh Formations) SW Iran, Geological Society, London, Special Publications, 329(1): 219–263, doi:10.1144/sp329.10.
- [8]. Shabafrooz R, Mahboubi A, Vaziri-Moghaddam H, Moussavi-Harami R, Ghabeishavi A, Al-Asam S, I (2015) Facies analysis and carbonate ramp evolution of Oligo-Miocene Asmari formation in the Gachsaran and Bibi-Hakimeh oil fields and the nearby Mish Anticline, Zagros Basin, Iran: *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie - Abhandlungen*, 276(1): 121–146.
- [9]. Shabafrooz R, Mahboubi A, Vaziri Moghaddam H, Ghabeishavi A, Moussavi Harami R (2015) Depositional architecture and sequence stratigraphy of the Oligo–Miocene Asmari platform, Southeastern Izeh Zone, Zagros Basin, Iran: *Facies*, 61, doi: 10.1007/s10347-014-0423-3.
- [10]. Allahkarampour Dill M, Vaziri-Moghaddam H, Seyrafian A, Behdad A (2018) Oligo-Miocene carbonate platform evolution in the northern margin of the Asmari intra-shelf basin, SW Iran, *Marine and Petroleum Geology*, 92, 437–461, doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.11.008.
- [11]. Daraei M, Bayet-Goll A, Ansari M (2017) An integrated reservoir zonation in sequence stratigraphic framework: a case from the Dezful Embayment, Zagros, Iran *Journal of Petroleum Science and Engineering*, doi.org/10.1016/j.petrol.2017.04.038.
- [12]. Agard P, Omrani, J, Jolivet L, Whitechurch, B, Spakman, W, Monie, E, Meyer, B, Wortel, R (2011) Zagros orogeny: a subduction-dominated process. *Geological Magazine* 148, 692e725, In: Allen, M.B., Budd, G.E., Leat, P.T., Whitham, A.G. (Eds.), *Geodynamic Evolution of the Zagros*, Cambridge University Press, doi.org/10.1017/S001675681100046X.
- [13]. Sepehr M, Cosgrove J W (2002) The major fault zones controlling the sedimentation, deformation, and entrapment of hydrocarbon in the Zagros fold-thrust belt, Iran, AAPG Annual Meeting: Houston, Texas, 10–13.
- [14]. Sepehr M, Cosgrove J W (2004) Structural framework of the Zagros fold-thrust belt, Iran, *Marine and Petroleum Geology*, 21:829 – 843, doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2003.07.006.
- [15]. Karimnejad Lalami H, Hajjalibeigi H, Shahram Sherkati Sh, Mohammad Hossein Adabi M H (2020) Tectonic evolution of the Zagros foreland basin since Early Cretaceous, SW Iran: Regional tectonic implications from subsidence analysis, *Journal of Asian Earth Sciences*, 204: 104550, doi.org/10.1016/j.jseaes.2020.104550.
- [16]. Allahkarampour Dill M, Vaziri-Moghaddam H, Seyrafian A, Behdad A, Shabafrooz R (2020) A review of the Oligo–Miocene larger benthic foraminifera in the Zagros basin, 3 Iran; New insights into biozonation and palaeogeographical maps, *Revue de micropaléontologie* 66(2020) 100408, doi.org/10.1016/j.revmic.2020.100408.
- [17]. Fathi isvand R, Mussavi-Harami R, Mahboobi A, Behdad A (2022) Facies analysis and carbonate platform evolution of the Oligo-Miocene deposits in the Aghajari and Rag-e-Safid oil fields, Dezful Embayment, SW Iran. *Journal of African Earth Sciences*, doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2022.104514.
- [18]. Dunham R J (1962) Classification of carbonate rocks according to depositional texture, In: Ham, W.E. (Eds.), *Classification of Carbonate Rocks*. American Association of Petroleum Geologists Memoir 1, 108–121.
- [19]. Embry A F, Klovan J E (1971) A late Devonian reef tract on northeastern Banks Island, NWT, *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 19, 730–781, doi.org/10.35767/gscpgbull.19.4.730.
- [20]. Nio S, Djin Brouwer J, Smith D G, Jong M De, Böhm A (2005) Spectral trend attribute analysis: applications in the stratigraphic analysis of wireline logs, *First Break*, 23: 4, doi.org/10.3997/1365-2397.23.4.26503.
- [21]. De Jong M, Smith D, Djin Nio S, Hardy N (2006) Subsurface correlation of the Triassic of the UK southern central graben: new look at an old problem, 24: 9.
- [22]. De Jong M, Nio S D, Smith D, Böhm A R (2007) Subsurface correlation in the Upper Carboniferous (Westphalian) of the Anglo-Dutch Basin using the climate stratigraphic approach, *first break*, 25: 12, doi.org/10.3997/1365-2397.2007029.
- [23]. Thomas A N (1948) The Asmari Limestone of southwest Iran. NGLO -Iranian Oil Company Report, 706. Unpublished.
- [24]. Wynd J G (1965) Biofacies of the Iranian consortium- agreement area, Unpublished Report 1082: Iranian Offshore Oil Company, Tehran, 7: 2.
- [25]. Adams C, Bourgeois E (1967) Asmari biostratigraphy, Geological and Exploration Div. Iranian Oil Offshore Company. Report 1074: Unpublished, 5: 4.

بررسی غلظت و منشا ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) در رسوبات سطحی نوار ساحلی خلیج فارس، در محدوده حاکمیت بندر بوشهر

بهمن کیانی شاهوندی، علی مقیمی کندلوس^{*}، مژگان صلواتی و سعید حکیمی آسبایر

گروه زمین‌شناسی، واحد لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی، لاهیجان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۱۶

چکیده

آلودگی اکوسیستم‌های آبی به هیدروکربن‌های نفتی یکی از مهم‌ترین مباحثی است که در سال‌های اخیر چالش برانگیز شده است. بندر بوشهر واقع در استان بوشهر در جنوب ایران به واسطه ارتباط با خلیج فارس و داشتن سواحل طویل یکی از نقاط مستعد آلودگی‌های مرتبط با ترکیبات هیدروکربنی می‌باشد. به منظور بررسی غلظت ترکیبات آروماتیک رسوبات سطحی ساحل بندر بوشهر تعداد ۲۷ نمونه رسوب برداشت گردیده و مورد آنالیز GC قرار گرفته است. مقدار کل ترکیبات آروماتیک در رسوبات ساحلی بندر بوشهر بین ۲۰۶ تا ۱۴۶۳ ng/g در نوسان می‌باشد. بیشترین حجم ترکیبات آروماتیک در نوار شمالی ساحل و میانه ساحل متمرکز است و در نوار جنوبی ساحل نیز غلظت ترکیبات کم می‌باشد. این ترکیبات دارای منشأ پائروژنیک و پتروژنیک می‌باشند هرچند سهم منشأ پتروژنیک بیشتر می‌باشد. منشأ ترکیبات احتراق حاصل حمل و نقل دریایی و زمینی، فاضلاب‌های شهری و خانگی و جریان‌های فراساحل حامل ترکیبات نفتی نشأت گرفته از میادین نفتی خلیج فارس می‌باشد. بر مبنای استانداردهای آلودگی قسمت‌های شمالی و میانی نوار ساحلی خلیج فارس در محدوده بندر بوشهر نسبت به ترکیبات آروماتیک دارای بار آلودگی متوسط و در قسمت‌های جنوبی بار آلودگی کم می‌باشد.

کلمات کلیدی: ترکیبات آروماتیک، رسوب، ساحل خلیج فارس، بوشهر، ایران.

مقدمه

آلودگی محیط زیست را به دنبال دارد. آلودگی اکوسیستم‌های آبی به هیدروکربن‌های نفتی یکی از مهم‌ترین مباحثی است که در سال‌های اخیر به آن توجه زیادی شده است و مطالعات متعددی در این زمینه صورت گرفته است [۱-۴] زیرا این اکوسیستم‌ها به طور نهایی دریافت

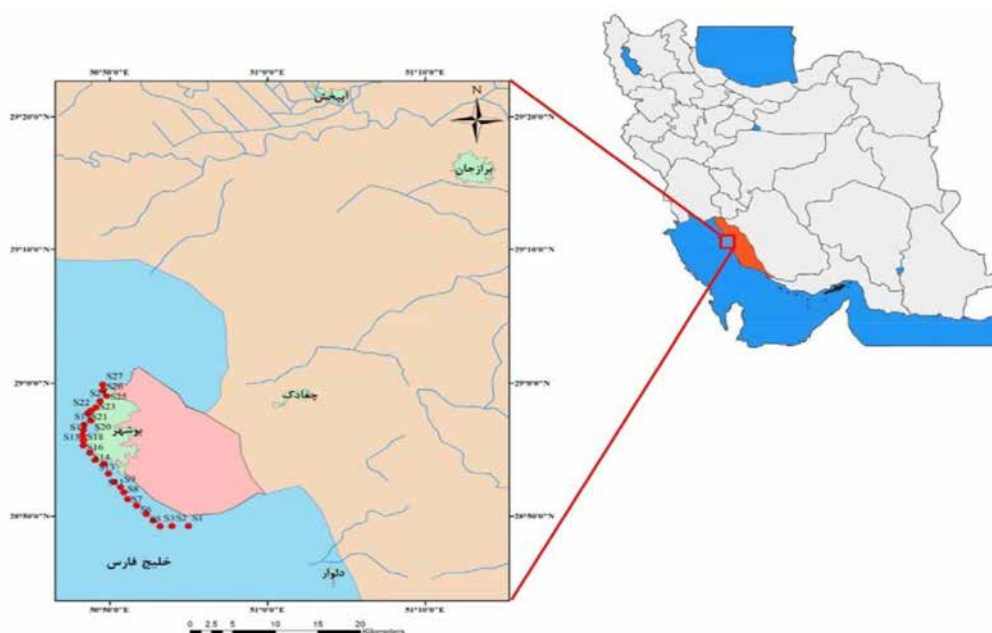
توسعه روز افزون صنعت اگرچه مزایای بی شماری را به همراه دارد ولی متأسفانه مشکلات خاصی همچون

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
mah.nazari_sarem@iauctb.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4981.3223)

طویل یکی از نقاط مستعد آلودگی‌های مرتبط با ترکیبات هیدروکربنی و فلزات سنگین به شمار می‌رود. نوع ساختار رسوبات مکانی مناسب برای تجمع انواع آلاینده‌های آلی، به ویژه هیدروکربن‌های نفتی است [۱۱]. در سال‌های اخیر، مسأله افزایش آلودگی توده‌های آب و نواحی مجاور خط ساحلی به دلیل ریزش نفت مورد توجه بوده است [۱۲]. رتعد زیاد میادین و تأسیسات نفتی و فعالیت‌های صنعتی که به ساحل بندر بوشهر ختم می‌شوند، باعث شده است تا اکوسیستم ساحل این بندر در خطر آلودگی‌های مرتبط با ترکیبات هیدروکربنی قرار بگیرد. لزوم توسعه سواحل از یک سو و برنامه‌ریزی مدون برای تبدیل سواحل ایران به مرکز ژئوتوریسم ساحلی سبب شده است که پایش‌های زیست محیطی سواحل از اهمیت ویژه‌ای برخوردار باشد. از این رو هدف از این تحقیق، بررسی غلظت هیدروکربن‌های نفتی رسوبات ساحلی در محدوده بندر بوشهر می‌باشد. بی شک نتایج این پژوهش منجر به پهنه‌بندی درست این ساحل از منظر تغییرات غلظت هیدروکربن‌های نفتی شده و کمک‌های زیادی به مدیریت زیست محیطی این اکوسیستم می‌نماید.

کننده هیدروکربن‌های نفتی هستند. ترکیبات آلی در نفت با توجه به ماهیت سمی و تجمعی خود می‌توانند تأثیرات بسیار مخربی در حیات و سلامت گونه‌های جانوری و گیاهی دریا داشته باشند [۵]. ترکیبات نفتی با تجمع در بافت‌های چربی و عضلانی بدن آبزیان، سبب آلودگی گونه‌های آبزی مورد استفاده انسان خواهند شد [۶]. ورود ترکیبات نفتی به شبکه غذایی انسان از طریق این آبزیان، انواع مسمومیت‌ها و بیماری‌ها را برای انسان به دنبال خواهد داشت [۷-۸]. هیدروکربن‌های نفتی بعد از ورود به دریا تحت تأثیر تغییرات گسترده فیزیکی و شیمیایی انحلال، انتقال، پخش، تبخیر، هوازدگی، امولسیون، اکسیداسیون، رسوب‌گذاری و فعالیت‌های میکروبی قرار می‌گیرند [۹]. استان بوشهر در جنوب کشور ایران یکی از استان‌های مهم مرتبط با صنعت نفت است که دارای مرز آبی با خلیج فارس می‌باشد. اهمیت و ارزش اصلی خلیج فارس به خاطر وجود منابع سرشار نفت در این منطقه است که روز به روز بر اهمیت این منطقه می‌افزاید [۱۰]. بندر بوشهر واقع در استان بوشهر در جنوب ایران (شکل ۱).

به واسطه ارتباط با خلیج فارس و داشتن سواحل



شکل ۱ موقعیت بندر بوشهر و نمونه‌های برداشت شده از خط ساحلی بندر بوشهر.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری

نمونه‌برداری در ساحل بندر بوشهر به صورت سیستماتیک صورت گرفت. در این روش تعداد ۲۷ ایستگاه به فاصله ۱ Km از هم مشخص گردید (شکل ۱). در بعضی ایستگاه‌ها به دلیل ظاهری ساحل این فاصله کم و گاهی زیاد شده است. نمونه‌برداری در نوار ساحلی در هنگام جزر صورت گرفت. عملیات نمونه‌برداری از رسوبات سطحی ساحل (۰ تا ۱۰ cm) انجام گرفت [۱۳-۱۴]. در این عملیات نمونه‌برداری، برای برداشت نمونه، از بیلچه پلاستیکی استفاده شد. در هر ایستگاه نمونه‌برداری، نمونه‌های رسوبات سطحی از ۵ نقطه مجزا به فاصله ۱۰ m از یکدیگر و در چهار رأس و مرکز یک لوزی صورت گرفت. مشابه این روش نمونه‌برداری در پژوهش حسینی بیزکی و همکاران [۱۵]. صورت گرفت. رسوبات پس از نمونه‌برداری در درون ورق آلومینیومی قرار داده شده و پس از بسته‌بندی درون محفظه پر از یخ قرار داده شده است و تا زمان آنالیز در دمای منفی $^{\circ}\text{C} 20$ نگهداری می‌شود [۱۶]. در هر ایستگاه ۵ نمونه برداشت شده بود که قبل از انجام آنالیزها این ۵ نمونه باهم مخلوط شده و یک نمونه از هر ایستگاه برای آنالیز آماده می‌شود. علت این مهم کاهش خطا و افزایش دقت خوانش آنالیزها می‌باشد.

آنالیز ژئوشیمیایی

پس از مخلوط کردن نمونه‌های مربوط به هر ایستگاه، جهت خشک کردن نمونه‌های جمع‌آوری شده، مقدار $g 200$ از نمونه‌ها در دستگاه فریز درایر در دمای منفی $^{\circ}\text{C} 60$ به مدت $h 72$ قرار گرفته و سپس هموژنیزه شدند. پس از آن، نمونه‌های خشک شده توسط پودر چینی پودر شده و از غربال $\mu 63$ عبور داده شدند. مقدار $g 5$ از هر نمونه با $ml 100$ حلال دی کلرومتان مخلوط شدند و جهت استخراج مواد آلی آن به مدت $h 10$ در دستگاه ساکسوله قرار گرفتند. به مواد آلی استخراجی،

جهت گوگردزدایی، $g 3$ مس فعال به ظروف حاوی نمونه‌ها اضافه گردید و از کاغذ فیلتری عبور داده شد تا محتویات گوگرد از ترکیب خارج گردد. حلال‌های آلی استفاده شده در فرایند ساکسوله، توسط دستگاه حلال پران چرخشی و جریان ملایم گاز نیتروژن حذف گردیدند. مواد آلی استخراج شده از نمونه‌ها، طی دو مرحله توسط ستون‌های کروماتوگرافی شیشه‌ای عبور داده شدند. در طول ستون اول، ترکیبات غیرقطبی نظیر آلکان‌ها، آروماتیک‌های چندحلقه‌ای، آلکیل بنزن سولفونیت‌ها و هپان‌ها توسط $m 20$ ترکیب مخلوطی از دی کلرومتان و هگزان، با نسبت ۱ به ۳، جدا شدند. فاز ثابت سیلیکاژل ۵٪ غیرفعال شده با آب بود. نمونه‌ها توسط دستگاه حلال پران چرخشی و همچنین جریان ملایم گاز نیتروژن به $m 2-1$ غلیظ شدند. در نهایت آلکان‌های نرمال با استفاده از سیلیکاژل فعال به عنوان فاز ثابت و $m 4$ هگزان نرمال به عنوان فاز متحرک جداسازی گردید. آلکان نرمال غلیظ شده با جریان ملایم گاز نیتروژن خشک شده و آماده برای تزریق به دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی گردیدند. $\mu l 1$ از آلکان‌های نرمال جدا شده از نمونه‌ها به دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی تزریق شدند. گاز حامل در ستون دستگاه، نیتروژن با نرخ تزریق $m/min 1/5$ بوده است. دمای اولیه آون $^{\circ}\text{C} 60$ بوده است که برای $min 2$ نیز ثابت نگه داشته شد و پس از آن با نرخ افزایش $^{\circ}\text{C} 8$ در دقیقه تا دمای $^{\circ}\text{C} 300$ افزایش یافت و به مدت $min 20$ هم در این دما نگه داشته شد. این آنالیز در آزمایشگاه نوین شیمیار صورت گرفت.

بحث و نتایج

در بین آلاینده‌های آلی، هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی به دلیل خواص شیمیایی و اثرات بیولوژیک ویژه، بیش از سایرین مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند [۱۷-۱۸]. هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، ترکیبات معطری هستند که دارای دو یا

چند حلقه بنزنی می‌باشند. این ترکیبات در زمان تخریب دمایی، مولکول‌های آلی و ترکیبات مشابه آنها تشکیل می‌شوند [۱۹ و ۲۰]. پارامترهای آماری غلظت ترکیبات آروماتیک نمونه‌ای مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. از بین ۱۶ ترکیب آروماتیک مرسوم ترکیب دی بنزو آنتراسن و ایندیوپایرن که از آروماتیک‌های سنگین می‌باشند در نمونه‌های

مورد مطالعه گزارش نشده‌اند. بر مبنای جدول ۱ بیشترین میانگین غلظت به ترتیب متعلق به نفتالن، آسنتن، آسنتیلن، فنانترن، پایرن، آنتراسن، فلورانتن، بنزو-آنتراسن، بنزوپایرن، بنزو پریلن، بنزوفلورانس، کرایسن و بنزوفلورانتن می‌باشد. مقدار کل ترکیبات آروماتیک در رسوبات ساحلی بندر بوشهر بین ۲۰۶ ng/g تا ۱۴۶۳ در نوسان می‌باشد.

جدول ۱ پارامترهای آماری ترکیبات آروماتیک ($\mu\text{g/g}$) در نمونه‌های رسوبات سطحی خط ساحلی بندر بوشهر.

فلورانتن	آنتراسن	فنانترن	فلورن	آسنتن	آسنتیلن	نفتالن	ترکیب
۴	۳	۳	۳	۳	۳	۲	حلقه
۷۶/۱	۵۰/۷	۹۸/۳	۴۱/۱۲	۱۹۳/۶	۱۶۹/۳	۱۲۹۳/۲۵	بیشینه
۲/۶	۵/۳	۳/۰۷	۵/۹۷	۱۶/۸	۱۲/۸۵	۵۲/۶۳	کمینه
۱۵/۶۲	۲۶/۲۳	۴۱	۲۴/۶۷	۱۲۰	۱۰۴/۸	۴۲۵/۹	میانگین
۱۵	۸/۵۳	۲۱/۹	۱۰/۶	۵۳/۵۴	۳۹/۶	۳۱۵/۶	انحراف معیار
۱/۰۴	۳/۰۸	۱/۸۷	۲/۳۲	۲/۴۲	۲/۶۶	۱/۳۵	ضریب تغییرات
۶۰۰	۸۵/۳	۲۴۰	۱۹	۱۶	۴۴	-	حد بحرانی
بنزو (ghi) پریلن	بنزو (a) پایرن	بنزو (k) فلورانتن	بنزو (b) فلورانتن	کرایزن	بنزو (a) آنتراسن	پایرن	ترکیب
۶	۵	۵	۴	۴	۴	۴	حلقه
۱۲/۹۷	۱۰/۳	۸/۶	۹/۲	۱۵/۳	۱۵/۷	۵۵/۶۳۸	بیشینه
۳/۴	۸/۲	۷/۳	۸/۳	۱/۸	۱۳/۲	۳/۳۳	کمینه
۹/۲	۹/۴۵	۷/۹	۸/۸	۸/۰۸	۱۴/۵	۲۸	میانگین
۲/۴	۰/۷۶	۰/۵۳	۳۷	۳/۹	۱/۰۲	۱۲/۴۶	انحراف معیار
۳/۷۴	۱۲/۲۷	۱۴/۹	۲۳/۵	۲/۰۵	۱۴/۱۷	۲/۲۴	ضریب تغییرات
-	۴۳۰	-	-	۳۸۴	۲۶۱	۶۶۵	حد بحرانی

عمده ترکیبات آروماتیک این نهشته‌ها آروماتیک‌های سبک می‌باشند و غلظت آروماتیک‌های سنگین در این نهشته‌ها کم می‌باشد. بیشترین حجم ترکیبات آروماتیک در نوار شمالی ساحل متمرکز است. در ایستگاه‌های ۱۲ S، ۱۳ S و ۱۴ S نیز غلظت این ترکیبات بالا می‌باشد. در نوار جنوبی ساحل نیز غلظت ترکیبات کم می‌باشد (شکل ۲). ایستگاه‌های شمالی نوار ساحلی در همجواری جاده و مسیره‌های حمل و نقل قایقرانی می‌باشند. از این رو یکی از منشأهای آلودگی این ایستگاه‌ها، آلودگی‌های ناشی از این فعالیت‌ها می‌باشد. از سویی دیگر، این

ایستگاه‌ها در جنوب غرب جزیره خارک قرار دارند. در محدوده این ایستگاه‌ها و جزیره خارک میدان نفتی ابوذر واقع شده که دارای ۸۹ حلقه چاه با ظرفیت روزانه تولید ۱۸۵ هزار بشکه نفت می‌باشد و این نفت تولیدی با خط لوله برای تصفیه و صادرات به جزیره منتقل می‌شود [۲۱]. از این رو به نظر می‌رسد در فرآیند بهره‌برداری و انتقال این نفت، غلظت ترکیبات آروماتیک محدوده‌های اطراف دستخوش تغییر گردیده و رسوبات دریا و ساحل خلیج فارس در شمال بندر بوشهر را نیز شامل شده است.



شکل ۲ پراکندگی مجموع ترکیبات آروماتیک ($\mu\text{g/g}$) در رسوبات سطحی ساحل بوشهر.

از این رو آلودگی‌های میادین نفتی فراساحل را به سمت ساحل هدایت می‌کنند.

آروماتیک‌های سبک مجموع PAH‌های با ۲ و ۳ حلقه بنزن است و آروماتیک‌های سنگین مجموع PAH‌های با ۴، ۵ و ۶ حلقه بنزن هستند. بیشترین غلظت ترکیبات آروماتیک سبک در نهشته‌های جنوب نوار ساحلی و شمال نوار ساحلی متمرکز می‌باشند (شکل ۳) اما ترکیبات سنگین عمدتاً دربخش میانی نوار ساحلی متمرکز شده‌اند و در شمال و جنوب ساحل غلظت این ترکیبات کم می‌باشد (شکل ۴).

تأثیر این میدان و فعالیت‌های مرتبط با آن در آلودگی رسوبات ساحل و دور از ساحل استان بوشهر در پژوهش باطنی و همکاران [۲۱]. نیز تأیید شده است. در محدوده میانی نوار ساحلی نیز غلظت ترکیبات آروماتیک بالا می‌باشد. در این قسمت نیز فاضلاب‌های شهری وارد محدوده ساحل می‌شود. همچنین در ۶۵ km نوار ساحلی میدان گازی گلشن وجود دارد که به نظر می‌رسد فعالیت‌های مرتبط با این میدان نیز بر میزان غلظت ترکیبات آروماتیک تأثیر گذاشته است. جریانات عمقی خلیج فارس بیشترین تأثیر را بر رسوبات منطقه دارند و از سمت فراساحل به سمت ساحل در حرکت هستند



شکل ۳ پراکندگی مجموع ترکیبات آروماتیک سبک (ng/g) در رسوبات سطحی ساحل بوشهر.



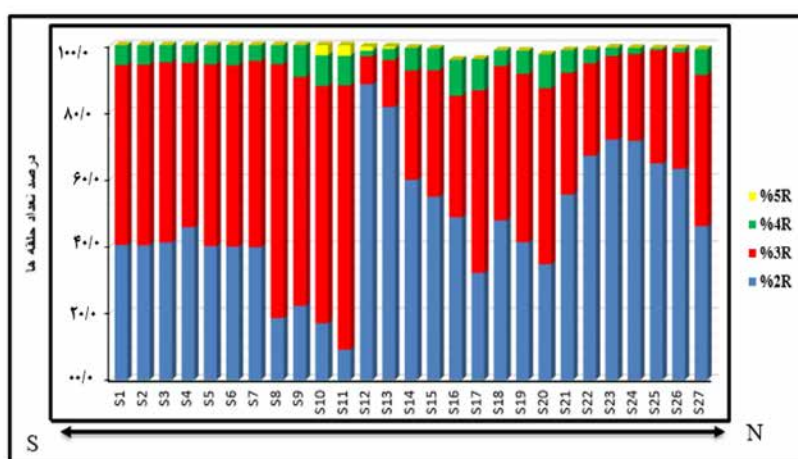
شکل ۴ پراکندگی مجموع ترکیبات آروماتیک سنگین (ng/g) در رسوبات سطحی ساحل بوشهر.

مبنای این طبقه‌بندی ایستگاه‌های S12، S13 و S14 در بخش میانی نوار ساحلی و ایستگاه‌های S23 تا S27 در شمال نوار ساحلی بندر بوشهر از منظر ترکیبات آروماتیک دارای بار آلودگی بالا می‌باشند و سایر ایستگاه‌ها دارای بار آلودگی متوسط می‌باشد. همچنین در بین نمونه‌های مورد مطالعه هیچکدام بار آلودگی پایینی نداشته و این مهم نشان‌دهنده وجود منابع آلاینده در ساحل بندر بوشهر می‌باشد. مقایسه داده‌های غلظت ترکیبات با استاندارد کیفیت رسوب آمریکا نشان داد که میانگین غلظت ترکیبات آسفنتیلن، آسفنتن، فلورن و فنانتین بیش از این استاندارد است و خطر آلودگی این ترکیبات وجود دارد. سایر ترکیبات دارای غلظتی کمتر از این استاندارد می‌باشند و خطر آلودگی کمی دارند. این ترکیبات نامبرده شده در رده ترکیبات غیرسرطان‌زا می‌باشند. ترکیب آروماتیک فنانتین طبق رده‌بندی آژانس محیط‌زیست آمریکا، جزو آلاینده‌ترین ترکیبات بوده و تماس با آن باعث حساسیت پوست در برابر نور و تا حدی آلرژی می‌شود [۲۴-۲۵]. ترکیب آسفنتن حاصل احتراق و یک جزء از نفت خام می‌باشد [۲۶]. در مطالعه هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی جهت تعیین منابع وارد کننده آلودگی به محیط زیست از محاسبه برخی ترکیبات PAHs نسبت به هم استفاده می‌شود که به عنوان نسبت‌های مولکولی PAHs شناخته می‌شوند [۲۷-۲۸].

بررسی روند تغییرات غلظت ترکیبات آروماتیک در ساحل بوشهر حاکی از وجود منابع آلودگی متفاوت می‌باشد. ایستگاه‌های بخش میانی نوار ساحلی یعنی S12 تا S16 در محدوده مرکز شهر، بندرماهیگیری و پارک‌های شهری قرار دارند. به نظر می‌رسد آلودگی این ایستگاه‌ها به دلیل فعالیت‌های حمل و نقل اسکله‌ها و ورود فاضلاب شهری باشد. ایستگاه‌های مرکزی به شدت تحت تاثیر ورود فاضلاب‌های شهری با بار آلی می‌باشند. از سوی دیگر مواد آلی واسطه حرکت ترکیبات آروماتیک‌ها از آب به رسوب می‌باشند [۲۲-۲۳]، لذا غلظت زیاد ترکیبات در این ایستگاه‌ها تحت تاثیر این بار آلی نیز می‌باشد. بخش زیادی از هیدروکربن‌های سنگین در اثر احتراق سوخت ایجاد می‌شوند [۲۳]. از این رو غلظت این ترکیبات در بخش میانی نوار ساحلی و نزدیک به اسکله‌ها که در همجواری با وسایل نقلیه جاده‌ای می‌باشند زیاد هست و در جنوب ساحل که تراکم مراکز شهری و به تبع آن حمل و نقل کمتر است غلظت این ترکیبات کم می‌باشد. Bumard و همکاران [۱۳] طبقه‌بندی برای رسوبات از نظر میزان ترکیبات آروماتیک و آلودگی ارائه نمودند. بر مبنای این تقسیم‌بندی مناطق با غلظت کل ترکیبات آروماتیک کمتر از ۱۰۰ ng/g به عنوان مناطق دارای آلودگی کم، بین ۱۰۰ ng/g تا ۱۱۰۰ ng/g دارای بار آلودگی متوسط و مناطق با بیش از ۱۱۰۰ ng/g دارای بار آلودگی بالا می‌باشند [۱۳]. بر

داده‌اند و آروماتیک‌های ۶ حلقه‌ای نیز در نهشته‌ها وجود نداشته است. نسبت فراوانی آروماتیک‌های ۲-۳ حلقه‌ای به ۴-۶ حلقه‌ای برای شناسایی منابع پتروژنیک و پیروژنیک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۹]. بر مبنای این نسبت منشأ این ترکیبات عموماً نفتی می‌باشد.

درصد غلظت هیدروکربن‌ها بر مبنای تعداد حلقه‌ها در شکل ۵ ارائه شده است. آروماتیک‌های ۳ حلقه‌ای و ۲ حلقه‌ای، بیشترین غلظت و بعد از آن آروماتیک‌های ۴ حلقه‌ای بیشترین غلظت را به خود اختصاص داده‌اند. از سویی دیگر کمترین غلظت را آروماتیک‌های ۵ حلقه‌ای به خود اختصاص



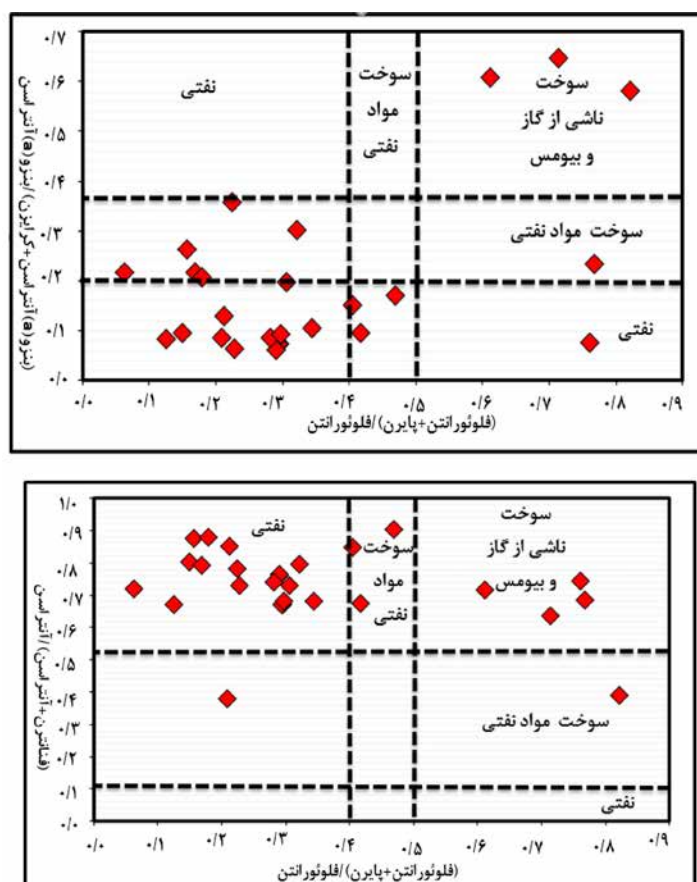
شکل ۵ درصد تعداد حلقه‌های آروماتیک‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه.

بر مبنای این نمودارها ۴ منشأ برای این ترکیبات شناسایی شده است هرچند عمده نمونه‌ها منشأ نفتی را برای این ترکیبات نشان می‌دهد. نتایج منشأ یابی از پژوهش با مطالعات پیشین بر روی رسوبات سواحل بوشهر از جمله پژوهش صفاحیه و محمودی [۳۴] و باطنی و همکاران [۲۱] همخوانی دارد. بر مبنای این نتایج آلودگی ناشی از حمل و نقل، سوخت‌های گازی فلزهای نفتی، تولید و بهره‌برداری در میادین نفتی و گازی در ساحل بندر بوشهر منشأ اصلی این ترکیبات آروماتیک می‌باشند. لونگ [۳۵] برای ارزیابی کمی و کیفی آلودگی خاک و برای ارزیابی ریسک سلامت بر اساس دستورالعمل کیفی خاک (SOGS) شاخص‌های اکولوژیکی مانند ERM^۱ (حد متوسط آستانه) و ERL^۲ (حد پایین آستانه) را پیشنهاد کردند.

بر اساس نسبت LMW/HMW اگر این نسبت کمتر از ۱ باشد نشان‌دهنده منشأ پایروژنیک (احتراق) و اگر بیشتر از ۱ باشد نشان‌دهنده منشأ پتروژنیک (نفتی) می‌باشد [۲۷]. بر مبنای این شاخص عموماً منشأ آروماتیک‌های رسوبات ساحل بوشهر نفتی می‌باشند. بر مبنای نسبت (Flu/Flu+Pyr) نیز اگر مقدار این نسبت کمتر از ۰/۴ باشد منشأ پتروژنیک (نفتی) و اگر بیش از ۰/۵ باشد منشأ پایروژنیک (احتراق) را نشان می‌دهد [۳۱-۳۲]. نسبت این ترکیب در نمونه‌ها بین ۰/۱ تا ۰/۷ است و این مهم نشان‌دهنده هر دو منشأ پتروژنیک و پایروژنیک در نمونه‌ها می‌باشد هرچند عمده نمونه‌ها منشأ پتروژنیک دارند. به منظور بررسی دقیق منشأ ترکیبات آروماتیک از نمودارهای متقاطع استفاده شده است (شکل ۶). در این نمودارها محور X ها نسبت (فلوئورانتین+پایرن)/فلوئورانتین و نمودار Y نسبت‌های (بنزو (a) آنتراسن+کرایزن)/بنزو (a) آنتراسن و (فنانتین+آنتراسن)/آنتراسن می‌باشند.

1. Effects Range Medium

2. Effects Range Low



شکل ۶ موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی نمودار مقاطع نسبت‌های تشخیصی به منظور منشأیابی ترکیبات آروماتیک بر مبنای حدود آستانه [۳۳].

شوند به صورت بندرت، گاهی اوقات و اغلب موارد. نتایج نشان می‌دهد که میانگین غلظت تقریباً تمام PAH ها کمتر از مقادیر ERL و در محدوده تأثیرات با دامنه کم است. غلظت ترکیب Ace بیش از ERL است و این مهم نشان از محدوده تأثیرات با دامنه متوسط برای این ترکیب دارد.

در سال‌های گذشته مطالعات متعددی در باره ترکیبات آروماتیک در ساحل و فراساحل بوشهر انجام شده است از جمله مطالعات Jafarabadi و همکاران [۳۶]، Mirza و همکاران [۳۷] و Akhbarizade و همکاران [۳۸]. اغلب این مطالعات منشأ پتروژنیک و پایروژنیک به صورت مخلوط در رسوبات سواحل استان بوشهر را تشخیص دادند.

معیارهای ERL و ERM با استفاده از صدک‌های th 10 و th 50 از افزایش غلظت در ارتباط با عوارض جانبی بیولوژیکی می‌باشد. غلظت کمتر از مقدار ERL حداقل اثرات زیست محیطی را دارد و بیانگر تأثیراتی است که به ندرت رخ می‌دهد. غلظت‌های مساوی یا بیشتر از ERL و پایین‌تر از ERL نشان‌دهنده محدوده تأثیرات ممکن^۱ است، که گاهی رخ می‌دهند. غلظت‌های برابر یا بالاتر از ERL نشان‌دهنده تأثیرات احتمالی^۲ هستند، اثراتی که اغلب رخ می‌دهند. در این مطالعه، مقادیر محدوده تأثیرات با دامنه کم (ERL) و محدوده تأثیرات با دامنه متوسط (ERL) برای ارزیابی سمیت زیست محیطی گونه‌های PAHs مورد استفاده قرار گرفت و در جدول ۲ ارائه گردید.

این غلظت‌ها تحت عنوان سه محدوده در غلظت‌های شیمیایی که همراه با عوارض جانبی هستند، تعریف

1. Possible-effects
2. Probable-effects

جدول ۲ معیارهای آلودگی استاندارد زیست شناختی اجزای هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی برای نمونه‌های مورد مطالعه [۳۵].

نمونه های مورد مطالعه	شاخص های اکولوژیک دستورالعمل کیفی خاک		ترکیبات
	میانگین (ppb)	حد آستانه متوسط (ppb)	حد آستانه پایین (ppb)
۱۶۹/۳	۱۰۴/۸	۵۰۰	۱۶
۷۶/۱	۱۵/۶	۵۱۰۰	۶۰۰
۹۸/۳	۴۱	۱۵۰۰	۲۴۰
۱۹۳/۶	۱۲۰/۱	۱۱۰۰	۸۵۳
۵۵/۶	۲۸	۲۶۰۰	۶۶۵
۱۵/۳	۸/۱	۲۸۰۰	۳۸۴
۱۵/۷۰	۱۴/۵	۱۶۰۰	۲۶۱
۹/۲	۸/۸	۱۸۸۰	۳۲۰

جدول ۳ مقایسه غلظت ترکیبات آروماتیک ساحل بندر بوشهر با مطالعات مشابه را نشان می‌دهد. بر مبنای این جدول غلظت ترکیبات در نمونه‌های مورد مطالعه بیش از ساحل گیلان [۳۹] و کمتر از سایر مطالعات می‌باشد. حد پایین و بالای غلظت این ترکیبات در محدوده مورد مطالعه نزدیک به

مطالعات مشابه در بحرین و عربستان می‌باشد. علت اختلاف فاحش غلظت ترکیبات در پژوهش حاضر با مطالعه صفاحیه و محمودی [۳۴] می‌تواند به علت تفاوت ایستگاه‌ها و تمرکز مطالعه آنان بر ورودی فاضلاب‌ها به ساحل بوشهر باشد.

جدول ۳ مقایسه غلظت ترکیبات آروماتیک نوار ساحلی بندر بوشهر با مطالعات مشابه.

منبع	مجموع غلظت ترکیبات	منطقه مورد مطالعه
[۳۷]	۱۳-۶۶۰۰	ساحل بحرین
[۳۷]	۱۱۰-۴۰۰۰۰	ساحل عربستان
[۳۸]	۳۴-۱۳۸۷۰	ساحل فرانسه
[۳۰]	۴۷۹۰-۸۴۵	ساحل استان بوشهر
[۳۶]	۱۵/۷-۲۹/۱۴	ساحل گیلان
-	۲۰۶/۵-۱۴۶۳/۱	مطالعه حاضر

نتیجه‌گیری

بررسی غلظت ترکیبات آروماتیک در ساحل خلیج فارس در محدوده بندر بوشهر نشان داد که بیشترین میانگین غلظت به ترتیب متعلق به نفتالن، آسنتفن، آسنتفیلن، فنانترن، پایرن، آنتراسن، فلورانتن، بنزو-آنتراسن، بنزوپایرن، بنزو پرین، بنزوفلورانس، کرایسن و بنزوفلورانتن می‌باشد. مقدار کل ترکیبات آروماتیک در رسوبات ساحلی بندر بوشهر بین ۲۰۶ ng/g تا ۱۴۶۳ در نوسان می‌باشد که در محدوده غلظت‌های

گزارش شده در مطالعات مشابه در سواحل خلیج فارس می‌باشد. عمده ترکیبات آروماتیک‌های این رسوبت ترکیبات سبک و ۲ و ۳ حلقه آروماتیک می‌باشند. بیشترین حجم ترکیبات آروماتیک در نوار شمالی ساحل و بخش میانی ساحل متمرکز است و در نوار جنوبی ساحل نیز غلظت ترکیبات کم می‌باشد. روند تغییرات ترکیبات آروماتیک سبک مشابه روند مذکور است اما روند تغییرات آروماتیک‌های سنگین متفاوت و

ترکیبات مختلف و شامل پیلوژنیک و پتروژنیک می‌باشد. هرچند تعداد بیشتری از ایستگاه‌ها منشأ نفتی و پتروژنیک را نشان می‌دهند که با مطالعات قبلی بر روی سواحل خلیج فارس و بوشهر مشابه می‌باشد. بر مبنای استانداردهای آلودگی ایستگاه‌های بخش میانی نوار ساحلی در شمال نوار ساحلی بندر بوشهر از منظر ترکیبات آروماتیک دارای بار آلودگی بالا می‌باشند و سایر ایستگاه‌ها دارای بار آلودگی متوسط می‌باشد. براساس ارزیابی کمی و کیفی آلودگی خاک و دستورالعمل کیفی خاک (SOGS) شاخص‌های غلظت تمامی هیدروکربن‌ها در محدوده تأثیرات با دامنه کم است و تنها غلظت ترکیب Ace در محدوده تأثیرات با دامنه متوسط می‌باشد. با توجه به اثرات منفی این ترکیبات بر انسان و آرایان و همچنین تداوم فعالیت‌های صنعتی، بندرگاهی و نفتی در سواحل خلیج فارس پایش مداوم این ساحل و حتی رسوبات فراساحل امری ضروری در راستای کنترل شرایط زیست محیطی این اکوسیستم می‌باشد.

عمده تمرکز آنان در بخش میانی ساحل است و به سمت شمال و جنوب ساحل تمرکز این ترکیبات کم می‌شود هرچند غلظت بعضی از این ترکیبات در چندین ایستگاه زیر حد تشخیص بوده است. ایستگاه‌های شمالی نوار ساحلی در همجواری جاده و مسیرهای حمل و نقل قایقرانی می‌باشند از این رو یکی از منشأ آلودگی این ایستگاه‌ها، آلودگی‌های ناشی از این فعالیت‌ها می‌باشد. از سویی دیگر این ایستگاه‌ها در جنوب غرب جزیره خارک قرار دارند و جایی که جریان‌های دریایی توانایی انتقال آلودگی‌های ناشی از بهره‌برداری و انتقال فرآورده‌های نفتی در میادین فراساحل خلیج فارس به ساحل را دارند و این مهم منبع این ترکیبات آروماتیک می‌باشد. در بخش میانی ساحل نیز ورود فاضلاب‌های شهری و زباله به این ساحل وجود دارد که در این قسمت نیز آلودگی حاصل از حمل و نقل زمینی و دریایی و جریان‌های دارای آلودگی از میدان گازی گلشن منشأ این ترکیبات می‌باشند. بر مبنای شاخص‌های مختلف منشأیابی، منشأ این

مراجع

- [1]. Naji, A., & Sohrabi, T. (2015). Distribution and contamination pattern of heavy metals from surface sediments in the southern part of Caspian Sea, Iran, Chemical Speciation and Bioavailability, 27(1): 29-43, doi.org/10.1080/09542299.2015.1023089.
- [2]. Li Azadi, N., Mansouri, B., Spada, L., Sinkakarimi, M.H., Hamesadeghi, Y. and Mansouri, A., (2018). Contamination of lead (Pb) in the coastal sediments of north and south of Iran: a review study, Chemistry and Ecology, 34, 9: 884-900, doi.org/10.1080/02757540.2018.1508462.
- [3]. Elshagh, A., Jalilian, H., & Aslshabestari, M. G., (2021). Evaluation of heavy metal pollution in coastal sediments of Bandar Abbas, the Persian Gulf, Iran: Mercury pollution and environmental geochemical indices, Marine Pollution Bulletin, 167, 112314, doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112314.
- [4]. Lin, F., Han, B., Ding, Y., Li, Q., Gao, W., & Zheng, L., (2018), Distribution characteristics, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Qinhuangdao coastal wetland, China, Marine Pollution Bulletin, 127: 788-793, doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.054.
- [5]. Loyeh, E. N., & Mohsenpour, R., (2020). Investigation of oil pollution on aquatic animals and methods of its prevention, Journal of Aquaculture and Marine Biology, 9(5), 160-165, doi: 10.15406/jamb.2020.09.00291.
- [6]. Jisr, N., Younes, G., El Omari, K., Hamze, M., Sukhn, C., & El-Dakdouki, M. H. (2020). Levels of heavy metals, total petroleum hydrocarbons, and microbial load in commercially valuable fish from the marine area of Tripoli, Lebanon, Environmental Monitoring and Assessment, 192, 11: 1-13.
- [7]. خمار باقی، ز، آموزگار، م، شومندی، م، دستغیب، م، تیرانداز، ح. (۱۳۹۴) بررسی توانایی باکتری‌های بومی خاک جزیره سیری در پاک‌سازی آلودگی‌های نفتی، پژوهش نفت، ۲۵(۸۵-۱): ۱۹۲-۱۸۰.
- [۸]. قربان‌نژاد، ح، مقیمی، ح، دستغیب، م. (۱۳۹۹). افزایش تجزیه زیستی هیدروکربن‌های سنگین توسط آسپرژیلوس سودودفلکتوس F13 در حضور رامنولیپید، پژوهش نفت، ۳۰، ۲-۹۹، ۷۵-۶۱.
- [9]. Ossai, I. C., Ahmed, A., Hassan, A. & Hamid, F. S., (2020). Remediation of soil and water contaminated with

petroleum hydrocarbon: A review, *Environmental Technology and Innovation*, 17: 100526, doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526.

[۱۰]. ماشینچیان مرادی، ع.، ممهد هروی، م.، عبدی اسکویی، ح.، محمودی، ا.، اسکندری، م.، (۱۳۹۲). بررسی هیدروکربن‌های آلیفاتیک در ترکیب نفت خام سکوه‌های نفتی خلیج فارس، پژوهش نفت، ۲۳(۷۴): ۱۵۰-۱۴۴. [۱۱]. سلطانی، م.، قاسمی، ص.، کامرانی، ا. (۱۴۰۲). ارزیابی وضعیت آلودگی هیدروکربن‌های نفتی کل در رسوبات پیرامونی اکوسیستم‌های مرجانی) مطالعه موردی: تالاب بین‌المللی شیدور، پژوهش نفت، ۳۳: ۱۲۹، تحت چاپ، doi:10.22078/PR.2023.5000.3230.

[۱۲]. حبیبی واحد زنجانی، ش. (۱۳۹۳). پیش‌بینی کیفی و کمی بررسی فرایندهای مؤثر بر سطح لکه نفت و میعانات گازی حاصل از ریزش اتفاقی در سواحل شمالی خلیج فارس، پژوهش نفت، ۲۴(۷۷): ۱۴۷-۱۳۵. [13]. Baumard, P., Budzinski. H/, Garrigues. P/, Sorbe. J. C., Burgeot, T., Bellocq, J., (1998). Concentration of PAH in various marine organisms in relation to those in sediments to throphic level, *Marin Pollution Bulletin*, 36: 951-960, doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00088-5. [14]. Guitart, C., García-Flor, N., Bayona, J.M. and Albaigés, J., (2007). Occurrence and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal surface microlayer, *Marine Pollution Bulletin*, 54: 186-194, doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.10.008.

[۱۵]. حسینی بیزکی، ر.، ربانی، ا.، ریاحی بختیاری، ع. ر. چ. (۱۳۹۹) بررسی روند تغییرات آلودگی‌های نفتی موجود در رسوبات سطحی دریای خزر (سواحل استان مازندران)، نشریه مهندسی عمران امیرکبیر، ۵۲(۲): ۴۳۶-۴۲۷، doi: 10.22060/CEEJ.2018.14404.5647.

[16]. Cortazar, E., Bartolomé, L., Arrasate, S., Usobiaga, A., Raposo, J.C., Zuloaga, O. and Etxebarria, N., (2008). Distribution and bioaccumulation of PAHs in the UNESCO protected natural reserve of Urdaibai, Bay of Biscay, *Chemosphere*, 72: 1467-1474, doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.006.

[17]. Liang Y, Tse M F, Young L and Wong M H (2007) Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong, *Water Research*, 41, 6: 1303-1311, doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.048.

[18]. Sun, K., Song, Y., He, F., Jing, M., Tang, J. & Liu, R., (2021). A review of human and animals exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Health risk and adverse effects, photo-induced toxicity and regulating effect of microplastics, *Science of The Total Environment*, 773: 145403, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145403.

[19]. Pardo, M., Qiu, X., Zimmermann, R., & Rudich, Y., (2020). Particulate matter toxicity is Nrf2 and mitochondria dependent: the roles of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chemical research in toxicology*, 33, 5: 1110-1120, doi.org/10.1021/acs.chemrestox.0c00007.

[20]. Mazarji, M., Minkina, T., Sushkova, S., Mandzhieva, S., Bidhendi, G. N., Barakhov, A., & Bhatnagar, A. (2021) Effect of nanomaterials on remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils: A review, *Journal of environmental management*, 284: 112023, doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112023.

[۲۱]. باطنی، ف.، مهدی‌نیا، ع.، سید هشت‌رودی، م. (۱۳۹۸). هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای رسوبات سطحی فراساحل در شمال خلیج فارس، استان بوشهر، نشریه علمی-پژوهشی اقیانوس‌شناسی، ۳۷(۱۰): ۷۳-۶۵.

[22]. Gustafson, K. E., & Dickhut, R. M. (1997). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Southern Chesapeake bay surface water: evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16: 452-461, doi.org/10.1002/etc.5620160310.

[23]. Hung, C. M., Huang, C. P., Chen, C. W., & Dong, C. D. (2021). Degradation of organic contaminants in marine sediments by peroxymonosulfate over LaFeO₃ nanoparticles supported on water caltrop shell-derived biochar and the associated microbial community responses, *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126553, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126553.

[24]. Jin, J., Sun, K., Liu, W., Li, S., Peng, X., Yang, Y., & Wang, X. (2018). Isolation and characterization of biochar-derived organic matter fractions and their phenanthrene sorption, *Environmental Pollution*, 236: 745-753, doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.015.

[25]. Qiao, Z., Hu, S., Wu, Y., Sun, R., Liu, X., & Chan, J. (2021) Changes in the fluorescence intensity, degradability, and aromaticity of organic carbon in ammonium and phenanthrene-polluted aquatic ecosystems, *RSC advances*, 11, 2: 1066-1076, doi: 10.1039/D0RA08655J.

- [26]. Soni, V., Singh, P., Shree, V., & Goel, V. (2018), Effects of VOCs on human health, In Air pollution and control 119-142, Springer, Singapore.
- [27]. Kumpiene, J., Larsson, M. O., Carabante, I., & Arp, H. P. H. (2021). Roads with underlying tar asphalt-spreading, bioavailability and toxicity of their polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Pollution*, 289: 117828, doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117828.
- [28]. Bahrami, S., Moore, F., & Keshavarzi, B. (2021). Evaluation, source apportionment and health risk assessment of heavy metal and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and vegetable of Ahvaz metropolis, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 27(1): 71-100, /doi.org/10.1080/10807039.2019.1692300.
- [29]. Qi, P., Qu, C., Albanese, S., Lima, A., Cicchella, D., Hope, D., & De Vivo, B. (2020). Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Caserta provincial territory, southern Italy: Spatial distribution, source apportionment, and risk assessment, *Journal of hazardous materials*, 383, 121158, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121158.
- [30]. Chokor, A. A. (2022). Distribution, source fingerprinting and ecotoxic potential evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the River Niger at Okpu and Iyiowa-Odekpe axes in South-Eastern, Nigeria, *World Scientific News*, 172, 296-316.
- [31]. Dos Santos, P. R. S., Moreira, L. F. F., Moraes, E. P., de Farias, M. F., Domingos, Y. S. (2021). Traffic-related polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) occurrence in a tropical environment, *Environmental Geochemistry and Health*, 43(11): 4577-4587.
- [32]. El-Naggar, M., Hanafy, S., Younis, A. M., Ghandour, M. A., & El-Sayed, A. A. Y. (2021). Seasonal and Temporal Influence on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Red Sea Coastal Water, Egypt, *Sustainability*, 13, 21: 11906, doi.org/10.3390/su132111906.
- [33]. Brewster, C. S., Sharma, V. K., Cizmas, L., McDonald, T. J. (2018). Occurrence, distribution and composition of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment cores from the Lower Fox River, Wisconsin, US. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(5), 4974-4988.
- [۳۴]. صفاهیه، ع.، محمودی، م. (۱۳۹۳). غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوبات ساحلی بوشهر، فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط زیست، ۳، ۱۶: ۳۳-۲۵.
- [35]. Yuan, Z., He, B., Wu, X., Simonich, S. L. M., Liu, H., Fu, J., & Wang, Q. (2021). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban stream sediments of Suzhou Industrial Park, an emerging eco-industrial park in China: Occurrence, sources and potential risk, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 214: 112095, doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112095.
- [36]. Jafarabadi, A. R., Bakhtiari, A. R., & Toosi, A. S. (2017). Comprehensive and comparative ecotoxicological and human risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in reef surface sediments and coastal seawaters of Iranian Coral Islands, Persian Gulf. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145: 640-652, doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.016.
- [37]. Mirzaei, M., Arbabi, M., Mohammadi Bardkashki, B. (2018). Source identification and ecological risk Hydrocarbon. InTech. London, United Kingdom, 117.
- [38]. Akhbarizadeh, R., Moore, F., Keshavarzi, B., & Moeinpour, A. (2016). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons risk assessment in coastal water and sediments of Khark Island, SW Iran, *Marine Pollution Bulletin*, 108, 1-2: 33-45, doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.004.
- [۳۹]. محمدی گلنگش، م.، ابراهیمی سیریزی، ز. (۱۳۹۶). منشأیابی و ارزیابی خطر هیدروکربنهای چند حلقه‌ای آروماتیک (PAHs) در رسوبات ساحلی دریای خزر، استان گیلان. مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ۲۷(۱۵۵): ۱۲۸-۱۴۰.
- [40]. Tolosa, I., Mora, S. I., Fowler, S. W., Villeneuve, J. P., Bartocci, J., & Cattini, C. (2005). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman, *Marine Pollution Bulletin*, 50: 1619-1633, doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.06.029.
- [41]. Mille, G., Asia, L., Guiliano, M., Malleret, L., & Doumenq, P. (2007). Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos area, France), *Marine Pollution Bulletin*, 54: 566-575, doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.12.009.

مقایسه عملکرد جاذب‌های کلسیمی تهیه‌شده از منابع سنگ‌آهک و پوسته تخم‌مرغ در جذب دی‌اکسید کربن طی فرآیند چرخه کلسیم و بهبود کارایی آن‌ها

مهری ایمانی^۱، مریم طهماسب پور^{۱*} و پدرو انریکو سانچز خیمنز^۲

۱- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، ایران

۲- گروه علم و مواد، موسسه سسیک، دانشگاه سویا، اسپانیا

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۹

چکیده

در سال‌های اخیر، کاهش آلودگی هوای ناشی از انتشار گسترده گازهای گلخانه‌ای نظیر دی‌اکسید کربن توسط فرآیند جذب سطحی چرخه‌ای و با استفاده از جاذب‌های مبتنی بر کلسیم مورد توجه بوده است. علی‌رغم عملکرد خوب این جاذب‌ها، کاهش ظرفیت جذب ناشی از تفجوشی با افزایش تعداد چرخه‌ها، همچنان چالش بزرگی به حساب می‌آید. در این راستا، در مقاله حاضر عملکرد دو منبع کلسیمی تهیه‌شده از سنگ معدن آهک و پوسته تخم‌مرغ از لحاظ ظرفیت جذب در بیست چرخه کربناسیون و کلسیناسیون متوالی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. سپس به‌منظور غلبه بر مشکل تفجوشی، هر دو جاذب سنگ‌آهک و پوسته تخم‌مرغ با اسید استیک در غلظت ۱۰٪ حجمی فرآوری شدند. نتایج نشان دادند که حضور اسید استیک در هر دو نوع جاذب منجر به افزایش میزان تبدیل مؤثر شده، به‌طوری‌که در پایان چرخه‌ی بیستم، مقادیر ۰/۳۸ و ۰/۳۳ به‌ترتیب برای میزان تبدیل مؤثر سنگ‌آهک و پوسته تخم‌مرغ دارای ۱۰٪ حجمی اسید استیک به‌دست آمد که در مقایسه با مقدار متناظر آن برای سنگ‌آهک و پوسته تخم‌مرغ خام (در غیاب اسید استیک) یعنی ۰/۲۴ و ۰/۲۰ افزایش قابل توجهی است. دلیل افزایش میزان تبدیل در اثر استفاده از اسید استیک را می‌توان به تشکیل استات کلسیم نسبت داد که منجر به تشکیل ساختارهای متخلخل‌تر و پایدارتر می‌شود. با مقایسه دو منبع کلسیمی به‌کار گرفته‌شده در این مطالعه مشخص شد که سنگ‌آهک از لحاظ ظرفیت جذب عملکرد بهتری نسبت به پوسته تخم‌مرغ دارد، به‌طوری‌که میزان تبدیل سنگ‌آهک خام ۱/۲ برابر میزان تبدیل پوسته تخم‌مرغ خام به‌دست آمد که به خلوص بالا و همچنین اندازه کریستالی بزرگ‌تر آن در مقایسه با پوسته تخم‌مرغ مرتبط است.

کلمات کلیدی: جذب دی‌اکسید کربن، چرخه کلسیم، سنگ‌آهک، پوسته تخم‌مرغ، اسید استیک

*مسئول مکاتبات

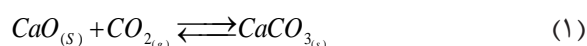
آدرس الکترونیکی: tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4921.3199)

مقدمه

گازهای گلخانه‌ای که به‌طور طبیعی شامل بخار آب، دی‌اکسید کربن، متان، دی‌نیتروژن مونوکسید و ازن می‌باشند، گازهایی هستند که جذب و انتشار پرتوها توسط آن‌ها در محدوده مادون قرمز اتفاق می‌افتد و عامل اصلی پدیده گلخانه‌ای به‌شمار می‌آیند [۱]. امروزه با افزایش جمعیت در کره زمین و رشد فعالیت‌های صنعتی از قبیل نیروگاه‌ها، فراوانی این گازها افزایش چشم‌گیری داشته است به‌طوری‌که خروجی نیروگاه‌های سوخت فسیلی ۳۷٪ از کل دی‌اکسید کربن آزادشده در جهان را شامل می‌شوند [۲]. افزایش دی‌اکسید کربن به‌عنوان اصلی‌ترین گاز گلخانه‌ای منجر به افزایش ۶۷٪ دما شده است [۳]. با در نظر گرفتن نیروگاه‌های متعددی که همچنان فعال هستند می‌توان پیش‌بینی کرد که ادامه روند تولید دی‌اکسید کربن می‌تواند برای محیط‌زیست بسیار خطرناک باشد. لذا یافتن روش‌هایی کارآمد برای کاهش میزان دی‌اکسید کربن تولیدشده در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه محققان بوده است [۴]. روش جذب سطحی که در آن گاز دی‌اکسید کربن با استفاده از یک جاذب جامد بر روی سطح جاذب، جذب می‌شود و به‌دلیل مصرف کم انرژی، هزینه پایین، تجهیزات ساده و مواد اولیه در دسترس روش بسیار مؤثری است [۵]. جاذب‌های جامد را می‌توان به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی کرد [۶] که جاذب‌های فیزیکی دارای ساختار حفره‌ای در مقیاس میکرو بوده و دارای تخلخل و سطح ویژه زیاد هستند اما دوام‌پذیری و ظرفیت جذب کم آن‌ها باعث شده است که محققین به سراغ جاذب‌هایی بروند که با وجود داشتن ساختاری متخلخل، ظرفیت جذب بالایی هم داشته باشند. این امر مستلزم وقوع واکنش شیمیایی در سطح جاذب‌ها است، به‌طوری‌که مولکول‌های دی‌اکسید کربن با تشکیل پیوند کووالانسی بتوانند بر روی این جاذب‌ها جذب شوند [۷]. از بهترین جاذب‌های شیمیایی می‌توان

به اکسیدهای فلزاتی مثل کلسیم، منیزیم، آهن، تیتانیوم و ... اشاره کرد. کلسیم اکسید به‌علت داشتن تخلخل زیاد، ظرفیت جذب و فعالیت بالا و سینتیک سریع کربناسیون/کلسیناسیون از بهترین جاذب‌های جامد از نوع شیمیایی به‌شمار می‌رود [۸]. جاذب‌های مبتنی بر کلسیم به‌دست‌آمده از منابع معدنی نظیر سنگ‌آهک و مواد دورریز زیستی نظیر پوسته تخم‌مرغ^۱ نه‌تنها هزینه تأمین بسیار اندکی دارند بلکه در شرایط عملیاتی و در دماهای بالای موردنیاز در نیروگاه‌ها، همچنان ظرفیت جذب بالای خود را حفظ می‌کنند [۹ و ۱۰]. فرآیند چرخه کلسیم^۲ که شماتیکی از آن در شکل ۱ ارائه‌شده است، یکی از مطلوب‌ترین فن‌آوری‌های جذب دی‌اکسید کربن است که در طی آن مطابق واکنش (۱)، کلسیم کربنات و کلسیم اکسید به‌صورت بازگشتی به یکدیگر تبدیل می‌شوند تا دی‌اکسید کربن از گازهای خروجی نیروگاه‌ها جدا شود.



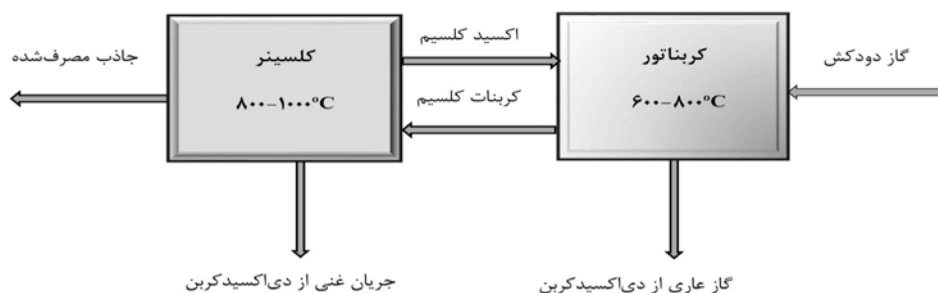
$$\Delta H_0^r = 178 \frac{KJ}{mol}$$

فرآیند چرخه کلسیم معمولاً در راکتور بسترسیال یا در دستگاه آنالیز توزین حرارتی^۳ انجام می‌گیرد که در آن‌ها، دو مرحله با نام‌های کربناسیون و کلسیناسیون وجود دارد که واکنش‌های جذب و دفع در آن‌ها انجام می‌گیرد و به‌ترتیب با کربناتور و کلسینر شناخته می‌شوند. در کربناتور، فرآیند کربناسیون جاذب در حضور گاز دی‌اکسید کربن در دماهای ۶۰۰ °C تا ۷۰۰ °C رخ می‌دهد و در کلسینر، فرآیند کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ °C تا ۱۰۰۰ °C به‌منظور بازیابی مجدد جاذب انجام می‌شود [۱۱]. واکنش کربناسیون خود در دو مرحله متوالی انجام می‌شود. مرحله اول که کربناسیون سریع نام دارد توسط سینتیک واکنش کنترل می‌شود و در مرحله دوم یا مرحله کند عمدتاً توسط نفوذ گاز دی‌اکسید کربن از میان حفرات جاذب کنترل می‌شود [۱۲].

1. Eggshell

2. Calcium Looping Process

3. Thermo Gravimetric Analysis (TGA)



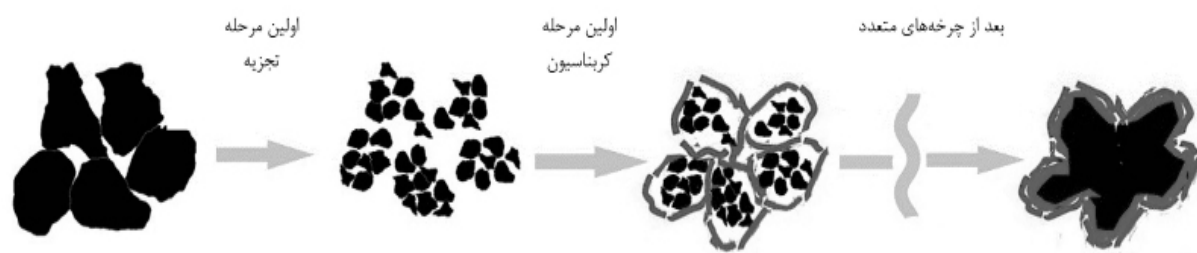
شکل ۱ شماتیکی از فرآیند چرخه‌ی کلسیم

تبدیل دی اکسید کربن به دست آمده توسط سنگ آهک بدون هیدراسیون در همان شرایط عملیاتی ۴۰٪ بود. این افزایش در جذب دی اکسید کربن به چگالی پایین تر سنگ آهک هیدراته نسبت به سنگ آهک خام که منجر به بهبود فضاهای منافذ و سطح ویژه شده بود، نسبت داده شد. در مطالعه دیگری که بر روی جاذب مبتنی بر کلسیم کربنات اصلاح شده توسط پیش فرآوری حرارتی انجام شد، مانوویچ و همکارانش [۱۶] به این نتیجه رسیدند که اعمال دماهای بالا، مانند 1000°C می تواند تبدیل کلسیم اکسید را افزایش دهد. دلیل اصلی بهبود میزان تبدیل حتی با افزایش تعداد چرخه ها، پدیده خود فعال سازی مجدد^۱ است که با تجزیه کامل کلسیم کربنات، انتشار پیوسته یون در مرحله کلسیناسیون رخ می دهد و در نهایت منجر به یک اسکلت سخت و ساختار پایدارتر می شود. روش دیگر برای افزایش ظرفیت جذب دی اکسید کربن جاذب های مبتنی بر کلسیم اکسید، وارد کردن ترکیبات فلزی در ساختار جاذب ها با استفاده از روش های سل-ژل، اختلاط خشک یا اختلاط مرطوب و روش تلقیح است [۱۷]. دوپه کردن جاذب های طبیعی به عنوان یک روش ارزان، نه تنها واکنش پذیری را بهبود می بخشد، بلکه نرخ کاهش فعال سازی را نیز پایین می آورد. کویرالا و همکاران [۱۸] دریافتند که افزودن سرب به جاذب های کلسیم اکسید می تواند ظرفیت جذب را بیشتر بهبود بخشد.

یکی از معایب عمده فرآیند چرخه کلسیم، کاهش فعالیت جاذب (پایداری حرارتی) با افزایش تعداد چرخه ها به دلیل افزایش تفجوشی است که در حضور دمای بالای عملیات چرخه ای امری اجتناب ناپذیر است [۱۳]. شماتیک کیفی تفجوشی که عبارت است از تشکیل شبکه ای به هم پیوسته از کلسیم اکسید (اسکلت) در طول چرخه های کربناسیون/کلسیناسیون، در شکل ۲ نشان داده شده است.

برای رفع این مشکل از اصلاح جاذب به روش های مختلف از قبیل استفاده از اسیدهای آلی و معدنی، حرارت دهی، آبدهی و همچنین افزودن فلزاتی چون آلومینیم، زیرکونیوم، منیزیم، آهن، تیتانیوم، سیلیکا و ... استفاده می شود [۱۴]. عمل اصلاح جاذب نه تنها باعث افزایش طول عمر آن شده، بلکه ظرفیت جذب را نیز به خوبی تحت تأثیر قرار می دهد. به عنوان مثال، در مطالعه ای که توسط هیوز و همکارانش [۱۵] انجام شد، از روش هیدراسیون برای بهبود خواص کلسیم اکسید به دست آمده از سنگ آهک استفاده شد. آن ها اثر فرآیند هیدراسیون را بر روی جاذب، قبل از قرار گرفتن در چرخه های TGA بررسی کردند که در آن کربناسیون با جریان گاز شامل ۱۵٪ حجمی دی اکسید کربن و ۸۵٪ حجمی نیتروژن انجام گرفته بود و متعاقباً کلسیناسیون در 800°C در حضور نیتروژن خالص رخ می داد. براساس گزارش این محققین، جاذب فرآوری شده با هیدراسیون در چرخه بیستم تبدیل بالای ۵۲٪ داشت، در حالی که

1. Self-Reactivation



شکل ۲ شماتیکی از مکانیسم تف جوشی جاذب‌های کلسیم بنیان در چرخه‌های کربناسیون/کلسیناسیون

زیرکونیوم نشان داد که با استفاده از ۱۰ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی به ترتیب ۳۵/۲۵، ۱۸۵ و ۱۴۱٪ بهبود در اندازه ذرات کلسیم اکسید، سطح ویژه و حجم منافذ، در مقایسه با جاذب کلسیم اکسید اصلاح شده با دی اکسید زیرکونیوم بدون قالب، به دست آمد. جاذب‌های مبتنی بر کلسیم در دو نوع طبیعی و سنتزی یافت می‌شوند. منظور از منابع طبیعی برای جاذب‌های کلسیمی موادی هستند که بدون اعمال هرگونه دست‌کاری شیمیایی در طبیعت و معادن و یا برخی منابع دورریز یافت می‌شوند. در حالی که منظور از مواد سنتز شده جاذب‌هایی هستند که در شرایط آزمایشگاهی و با افزودن برخی مواد شیمیایی تهیه شده‌اند. جاذب‌های کلسیمی طبیعی عمدتاً از سنگ‌آهک، دولومیت^۱ و پوسته تخم حیوانات از قبیل تخم مرغ، شترمرغ و برخی میوه‌ها نظیر نارگیل به دست می‌آیند. استفاده از جاذب‌های طبیعی، به دلیل در دسترس بودن و امکان استفاده مجدد از آن‌ها آسان‌ترین و ارزان‌ترین راه برای به دست آوردن جاذب کلسیم اکسید جهت جذب دی‌اکسید کربن است. سان و همکارانش [۲۳] از گل آهک^۲ تولید شده در کارخانه کاغذ به عنوان جاذب حذف‌کننده دی‌اکسید کربن، پس از عملیات پیش شستشو استفاده کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که گل آهک شست‌وشو داده شده، ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن بالاتری در مقایسه با گل آهک دارد و ریزساختار آن در طول فرآیند کربناسیون افزایش یافته است.

به‌طور مشابه، لی و همکارانش [۱۹] نقش افزودنی پرمنگنات پتاسیم را با غلظت‌های مختلف از ۰/۵ تا ۰/۸٪ وزنی بر رفتار چرخه‌ای سنگ‌آهک بررسی کردند و مشاهده شد که سنگ‌آهک با ۰/۸ درصد وزنی دوپ شده با پرمنگنات پتاسیم در مقایسه با جاذب خام پایدارتر بود. علاوه بر این، حیدری و همکارانش [۲۰] جاذب‌های سنتز شده مبتنی بر کلسیم اکسید را پیشنهاد کردند که توسط اکسیدهای تک فلزی (زیرکونیوم، آلومینیم، سریم) و دوفلزی (آلومینیم/سریم، زیرکونیوم/سریم و آلومینیم/زیرکونیوم) و سه فلزی (زیرکونیوم/آلومینیم/سریم) اصلاح شده‌اند. در بین جاذب‌های سنتز شده، ترکیب کلسیم/زیرکونیوم/آلومینیم/سریم با درصد غیرفعال شدن برابر با ۱۷/۸ پس از ۵۰ چرخه، به عنوان امیدوارکننده‌ترین جاذب از نظر ظرفیت جذب معرفی شد. این عملکرد عالی را می‌توان به تشکیل اکسیدهای $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ و CaZrO_3 مقاوم در برابر حرارت نسبت داد که باعث کاهش تف جوشی در طول چرخه می‌شود. همچنین، استفاده از یک قالب قابل اشتعال مبتنی بر کربن اخیراً به عنوان یک روش اصلاح بهبود یافته برای فرآیندهای جذب دی‌اکسید کربن توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این راستا، موسوی و همکارانش [۲۱ و ۲۲] از نانولوله‌های کربنی چند جداره به عنوان یک قالب قابل اشتعال برای تقویت عملکرد حلقوی جاذب‌های تثبیت شده با دی اکسید زیرکونیوم در طول فرآیند جذب دی‌اکسید کربن استفاده کردند. مقدار ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی به جاذب کلسیم اکسید حاوی ۱۲/۸٪ وزنی دی اکسید

1. Dolomite

2. Lime Mud

تبریز جمع آوری شد. سنگ آهک یا سنگ آهک (با خلوص ۹۹/۵٪ کلسیم کربنات) نیز از معدن کوه سفید قم واقع در استان قم تهیه شد. از اسید استیک (با خلوص ۹۹-۱۰۰٪) تهیه شده از تولیدکننده مواد شیمیایی VWR به عنوان یک اصلاح کننده، استفاده شد. در تمامی مراحل آزمایش ها از آب مقطر استفاده شد.

روش های تهیه جاذب های پایه

در ابتدا پوسته های تخم مرغ با آب دیونیزه شسته شده و پس از جدا کردن بافت های داخلی و خشک کردن آن ها در دمای 60°C در آون، در هاون چینی خرد شده و سپس با استفاده از آسیاب برقی، پودر پوسته تخم مرغ خام به دست آمد. برای دستیابی به توزیع یکنواختی از اندازه ذرات، پوسته تخم مرغ با استفاده از مش شماره ۳۲۰ غربال شدند تا ذراتی با قطر کوچکتر از $45\text{ }\mu\text{m}$ به دست آیند. در مورد نمونه سنگ آهک، سنگ آهک تهیه شده از معدن قم، ابتدا به قطعات کوچکتر شکسته شد در مرحله بعد در هاون چینی خرد شده و پس از استفاده از آسیاب برقی پودر به دست آمده با استفاده از آب دیونیزه سه بار شستشو داده شد تا آلودگی ها و نمک های موجود احتمالی از آن جدا شود و در نهایت پودر سنگ آهک در دمای 60°C در آون خشک شد و پس از عبور از مش شماره ۳۲۰، نمونه سنگ آهک خام با ذراتی به قطرهای کوچکتر از $45\text{ }\mu\text{m}$ به دست آمد. در این نوشتار، نمونه پوسته تخم مرغ خام و سنگ آهک خام آماده شده به روش های فوق به ترتیب با Raw Egg-shell و Raw Limestone معرفی شده اند.

روش تهیه نمونه های اصلاح شده با اسید استیک

برای اصلاح جاذب ها، ۲۵۰ ml اسید استیک با غلظت حجمی ۱۰٪ به مقدار مشخصی از Raw Egg-shell و Raw Limestone اضافه شد.

پیزارو و همکارانش [۲۴] عملکرد جاذب کلسیم اکسیدی حاصل از سرباره فولاد به عنوان ماده دورریز را پس از اصلاح آن با اسید استیک در نظر گرفتند. با نتایج به دست آمده از این پژوهش، کارایی بالای جاذب از نظر کاهش زمان ماند در دمای 900°C در مقادیر بالای فشار جزئی دی اکسید کربن، تأیید شد. ما و همکارانش [۲۵] از سرباره کاربید^۱ به دست آمده از صنعت پلی وینیل کلراید را به عنوان ماده پایه برای سنتز جاذب دی اکسید کربن در حضور سیمان حاوی آلومینا و محصول جانبی بیودیزل استفاده کردند. آن ها عملکرد جاذب ها را در دمای بالا و غلظت دی اکسید کربن که نزدیک به عملیات صنعتی واقعی بود، بررسی کردند. براساس نتایج به دست آمده، در پایان چرخه سیام، جاذب حاوی ۹۰٪ وزنی کلسیم اکسید بالاترین ظرفیت جذب دی اکسید کربن را داشت که در حدود $0.27\text{ gr/gr adsorbent}$ و $1/7$ برابر بیشتر از سرباره کاربید خام بود. در پژوهش حاضر، ابتدا ظرفیت جذب دی اکسید کربن سنگ آهک به عنوان منبع معدنی و پوسته تخم مرغ به عنوان منبع طبیعی دورریز بررسی و مقایسه شده است. سپس اثر افزودن اسید استیک در غلظت حجمی مشخص بر روی عملکرد جاذب آن ها مطالعه شده است. برای بررسی بارگذاری موفقیت آمیز اسید استیک، ترکیب فاز، مورفولوژی سطح جاذب ها و ظرفیت جذب آن ها، از آنالیزهای طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه^۲ (FTIR)، پراش پرتو ایکس^۳ (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM)، BET و TGA استفاده شده است.

مواد و روش ها

مواد شیمیایی مورد استفاده

ضایعات اولیه پوسته تخم مرغ (دارای آنالیز عنصری به صورت ۱۸/۶۷٪ کربن، ۳۸/۶۲٪ اکسیژن، ۱/۵۷٪ سدیم، ۱/۳۱٪ منیزیم، ۰/۴۱٪ آلومینیم، ۱/۳۴٪ سیلیسیم و ۳۸/۰۸٪ کلسیم) از رستوران های محلی

1. Carbide Slag

2. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

3. X-ray Diffraction

4. Scanning Electron Microscopy

در حالت خام و اصلاح‌شده با اسید، و نیز و پایداری آن‌ها از آنالایزر TG ۵۵۰۰ استفاده شد که شامل بیست چرخه کربناسیون/کلسیناسیون است. وزن نمونه بارگذاری شده در TGA حدود ۱۱ mg بود که در ابتدا تا دمای °C ۸۰۰ تحت نیتروژن خالص با نرخ حرارتی °C/min ۳۰۰ گرم شد و سپس برای اطمینان از تبدیل کامل به کلسیم اکسید به مدت ۵ min در شرایط هم‌دما نگهداری شد. سپس مرحله کربناسیون در دمای °C ۶۵۰ به مدت ۵ min در حضور ۱۵٪ دی‌اکسید کربن و ۸۵٪ نیتروژن انجام شد. پس از کربناسیون کامل، محیط گازی به نیتروژن تغییر یافت و دما مجدداً با نرخ °C/min ۳۰۰ به °C ۸۰۰ افزایش یافت و سپس به مدت ۵ min به صورت هم‌دما حفظ شد تا مرحله کلسیناسیون شروع شود. این چرخه‌ها ۲۰ بار برای همه نمونه‌ها تکرار شدند. عملکرد جاذب‌های تهیه‌شده از پوسته تخم‌مرغ، سنگ‌آهک و نمونه‌های اصلاح‌شده با اسید استیک با استفاده از نتایج جذب به دست‌آمده از TGA و با عنوان میزان تبدیل مؤثر کربناسیون^۱، در نمودارها نمایش داده شده‌اند. میزان تبدیل مؤثر کلسیم اکسید با رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۷]:

$$X_{(eff\ CaO, n)} = \frac{m(t) - m}{m} \times \frac{56}{44} \quad (3)$$

که در آن، $m(t)$ جرم جاذب در زمان t ، m جرم کل جاذب، ۵۶ و ۴۴ به ترتیب وزن‌های مولکولی کلسیم اکسید و دی‌اکسید کربن هستند. همچنین، مساحت ویژه با آنالیز BET با دستگاه Tristar II 3020 انجام شد.

نتایج و بحث

خصوصیات جاذب‌ها

تصاویر الکترونی روبشی پوسته تخم‌مرغ خام، سنگ‌آهک خام و همچنین نمونه‌های اسیدی شده آن‌ها، برای مطالعه مورفولوژی سطح در شکل ۳ نشان داده شده است.

مخلوط‌های به دست‌آمده در دمای اتاق به مدت ۳۰ min و با سرعت ۵۰۰ rpm هم زده شدند. پس از اختلاط کامل ذرات و محلول اسیدی، ترکیب حاصل در آن با دمای °C ۱۲۰ خشک شدند. نمونه‌های پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با اسید استیک به ترتیب با Lime- و Eggshell-10%acide معرفی شده‌اند.

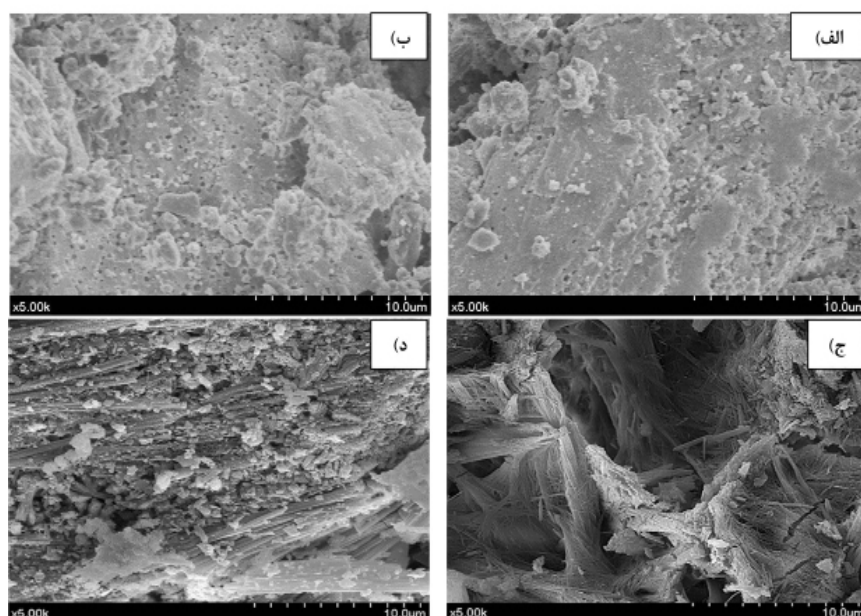
مشخصه‌یابی جاذب‌ها

برای ارزیابی ساختار سطح و مورفولوژی جاذب‌های آماده‌شده از آنالیز SEM توسط دستگاه HITACHI S4800 استفاده شد که در آن تمام نمونه‌ها با یک‌لایه نازک طلا توسط دستگاه Sputter-coating Emitech K550 Telstar در ۳۰ mA به مدت ۳۰ s پوشش داده شدند. فاز کریستالی نمونه‌های آماده‌شده قبل از چرخه‌های کربناسیون/کلسیناسیون توسط XRD و با استفاده از پراش‌سنج Rigaku Miniflex در محدوده زاویه‌ای بین ° ۱۰ تا ° ۷۰ در ۴۰ kV و ۱۵ mA تعیین شد. با تجزیه و تحلیل نتایج XRD، اندازه کریستالی جاذب‌ها با استفاده از رابطه شرر به فرم زیر محاسبه شد [۲۶].

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

که در آن D میانگین اندازه بلورها (nm) است و K ضریب شکل بدون بعد با مقداری نزدیک به واحد است. ضریب شکل دارای مقدار معمولی حدود ۰/۹ است، اما با شکل واقعی کریستال تغییر می‌کند. λ طول موج پرتو ایکس است، β خطی است که در نصف شدت حداکثر برحسب رادیان گسترش می‌یابد و θ زاویه براگ برحسب درجه است. تجزیه و تحلیل FTIR بر روی جاذب‌های به دست‌آمده از پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با اسید استیک در غلظت ۱۰٪ حجمی برای بررسی وجود گروه‌های اسیدی بر روی سطح جاذب، با استفاده از دستگاه TENSOR 27 FTIR شرکت بروکر انجام شد. همچنین به منظور اندازه‌گیری ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن توسط پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک

1. $X_{eff\ CaO}$

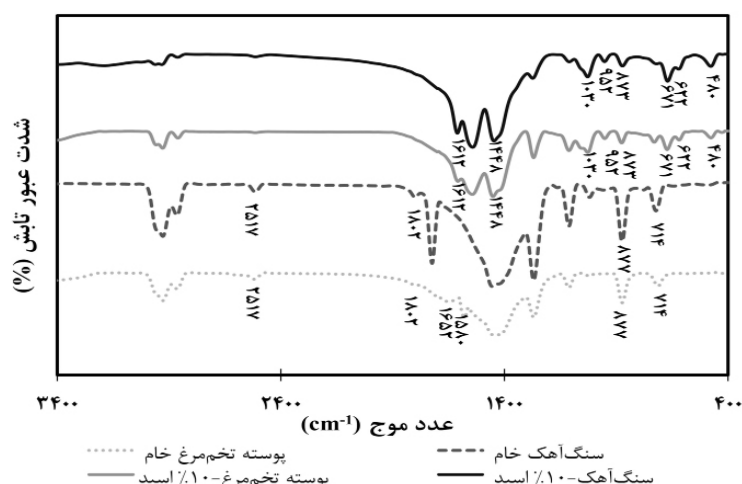


شکل ۳ تصاویر SEM نمونه های تهیه شده از الف) پوسته تخم مرغ خام (Raw Eggshell) ب) سنگ آهک خام ج) پوسته تخم مرغ اصلاح شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک (Eggshell-10%acide) و د) سنگ آهک اصلاح شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک (Limestone-10%acide)

همان طور که مشاهده می شود، مورفولوژی ساختاری نمونه های خام و دارای اسید استیک کاملاً متفاوت است. پوسته تخم مرغ و سنگ آهک خام که عمدتاً از کلسیم کربنات تشکیل شده اند دارای کریستال هایی با لبه های تیز هستند که تخلخل کمی دارند و سطح صاف آن ها مشخص است؛ اما افزودن اسید استیک به پوسته تخم مرغ و سنگ آهک، منجر به تولید بلورهای استات شیه به ستون های فلوت مانند با سطوح ناهموار شده است [۲۸]. با مقایسه تصاویر SEM مربوط به نمونه های حاوی اسید در پوسته تخم مرغ و سنگ آهک (شکل ۳ ج و د) مشخص است که نمونه سنگ آهک ساختارهای فلوت مانند بیشتری را در مقایسه با پوسته تخم مرغ دارا است که علت آن را می توان به محتوای کلسیمی بیشتر سنگ آهک در قیاس با پوسته تخم مرغ اشاره کرد که در آنالیز عنصری هم مشهود بود. همچنین براساس نتایج آنالیز BET، سطح ویژه سنگ آهک خام برابر با $8/6 \text{ m}^2/\text{g}$ است که با سطح ویژه متناظر با پوسته تخم مرغ خام که $6/1 \text{ m}^2/\text{g}$ است، قابل مقایسه است. انتظار می رود که این تفاوت در مورفولوژی جاذبها

تواند بر رفتارهای چرخه ای آن ها نیز تأثیر بگذارد، زیرا دی اکسید کربن از سطح ستون های متخلخل و فلوت مانند نسبت به یک لایه صلب راحت تر نفوذ می کند. طیف FTIR پوسته تخم مرغ خام، سنگ آهک خام و نمونه های اصلاح شده ی آن ها با اسید در شکل ۴ نشان داده شده است. این طیف ها تبدیل کلسیم کربنات به استات کلسیم در اثر اسیدی شدن را تأیید می نمایند. همان طور که در شکل نشان داده شده است، مهم ترین پیک در cm^{-1} ۱۵۸۰ ظاهر می شود که به مواد معدنی کربناته در ماتریس پوسته تخم مرغ و سنگ آهک خام نسبت داده می شود [۲۹]. دو پیک غالب دیگر که در cm^{-1} ۷۱۴ و 877 cm^{-1} دیده می شوند، می توانند به ترتیب باحالت های تغییر شکل درون صفحه ای^۱ و برون صفحه ای^۲ مرتبط باشند که به طور کامل توسط بوسکا و رزینی [۳۰] توضیح داده شده اند. تمام پیک های دیگر تعیین شده را می توان به ساختار کلسیتی کلسیم کربنات که جزء اصلی پوسته تخم مرغ و سنگ آهک است نسبت داد.

1. In-Plane
2. Out-Plane



شکل ۴ طیف FTIR پوسته تخم‌مرغ خام، سنگ‌آهک خام و پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک

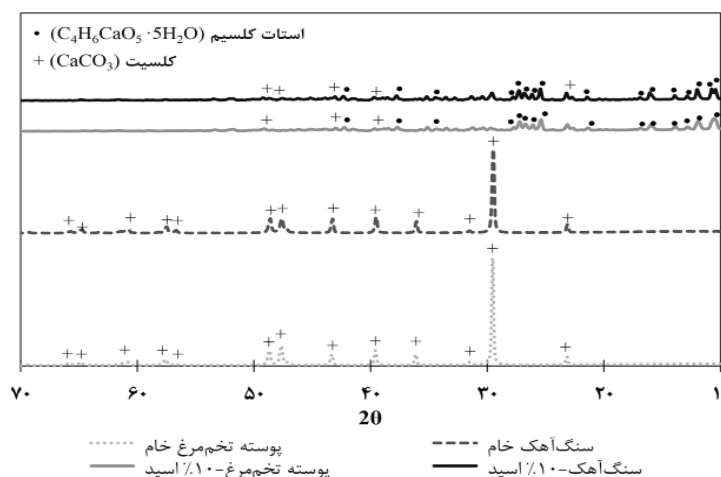
کلسیت است. از سوی دیگر، پراش پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با اسید عمدتاً مربوط به استات کلسیم با مقدار بسیار کمی کلسیم کربنات است. با مقایسه الگوهای XRD پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با اسید، تشکیل استات کلسیم کاملاً واضح به نظر می‌رسد. همچنین، براساس رابطه ۲، اندازه بلور کلسیم کربنات برای پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام به ترتیب برابر با ۴۲/۶ nm و ۴۳/۷ nm به دست می‌آید و به طور مشابه اندازه بلور استات کلسیم برای پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک حاوی ۱۰٪ حجمی اسید استیک، به ترتیب برابر با ۳۰/۹ nm و ۳۹/۲ nm محاسبه شد. با مقایسه اندازه کریستالی در پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک در حضور و غیاب اسید استیک می‌توان نتیجه گرفت که سنگ‌آهک دارای اندازه کریستالی بزرگ‌تری در مقایسه با پوسته تخم‌مرغ است که همین موضوع می‌تواند به بالاتر بودن میزان جذب سنگ‌آهک دلالت داشته باشد.

نتایج جذب دی‌اکسید کربن

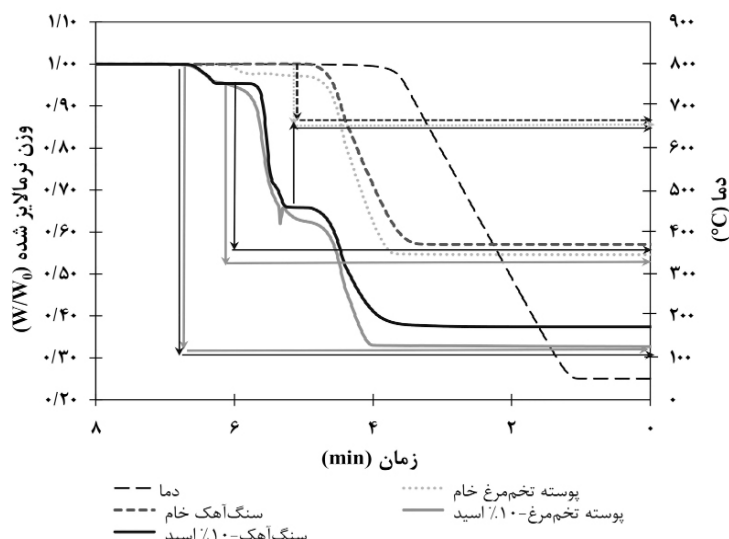
الگوی افت وزنی جاذب‌ها

شکل ۶ پروفایل کاهش وزن را در طول تجزیه حرارتی برای پوسته تخم‌مرغ خام، سنگ‌آهک خام و پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک نشان می‌دهد.

مطابق شکل، اصلاح پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک با اسید استیک منجر به تغییرات ظاهری در الگوی طیف FTIR می‌شود که پیک‌های قابل توجهی را در شدت‌های 1612 cm^{-1} و 1448 cm^{-1} نشان می‌دهند [۳۱]. پیک موجود در 671 cm^{-1} به کشش گروه عاملی COO- نسبت داده می‌شود درحالی‌که کشش مربوط به بخش C-C در استات در حدود 950 cm^{-1} یافت می‌شود [۳۲]. سیگنال غالب در 1030 cm^{-1} به تغییر شکل گروه آروماتیک C-H اختصاص داده می‌شود [۳۳]. همچنین، کشش گروه‌های CO- نیز در حدود 1600 cm^{-1} دیده می‌شود. درنهایت، پیک اصلی بعدی در 1448 cm^{-1} برای گروه‌های خمشی C-H یا ارتعاشات کششی آروماتیکی C=C مرتبط است [۳۴]. استات کلسیم تجاری نیز دارای پیک‌های مشابهی می‌باشند که عمدتاً به آنیون استات مربوط می‌باشند [۳۵]. تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس برای مطالعه پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام و همچنین پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک مورد استفاده قرار گرفت و الگوهای مربوطه در شکل ۵ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های اصلی در پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام مربوط به کلسیم کربنات است که نشان‌دهنده ساختار کریستالی



شکل ۵ الگوهای XRD پوسته تخم مرغ خام، سنگ آهک خام، پوسته تخم مرغ و سنگ آهک اصلاح شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک



شکل ۶ پروفایل کاهش وزن پوسته تخم مرغ و سنگ آهک خام و نمونه های اصلاح شده ی آن ها با ۱۰٪ حجمی اسید استیک

می شود. در طی این تک مرحله، پوسته تخم مرغ خام حدود ۴۵٪ وزن اولیه خود را تا مقدار ۰/۵۴۷ و w/w_0 سنگ آهک خام نیز حدود ۴۲٪ وزن اولیه خود را تا مقدار ۰/۵۷۱ w/w_0 از دست می دهند که با میزان تبدیل تئوری کلسیم کربنات به کلسیم اکسید مطابقت خوبی دارد (۵۶/۰) [۳۶]. شایان ذکر است که کاهش وزن جزئی در ابتدای نمودار مربوط به پوسته تخم مرغ خام را می توان به جدا شدن جزئی ناخالصی ها از ساختار جاذب نسبت داد. در حالی که الگوی کاهش وزن برای استات کلسیم سه مرحله ای است.

برای انجام این آزمایش، هنگامی که نمونه ها در TGA قرار داده شدند، دما با نرخ $300^\circ\text{C}/\text{min}$ در حضور نیتروژن خالص و تحت فشار اتمسفر تا 800°C افزایش یافت. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، پروفایل های کاهش وزن پوسته تخم مرغ و سنگ آهک خام و همچنین جاذب های اسیدی شده در طول افزایش دما تفاوت های مهمی دارند. با توجه به نتایج، کاهش وزن در پوسته تخم مرغ و سنگ آهک خام در یک مرحله اتفاق می افتد که مربوط به کلسیناسیون کلسیم کربنات است که در دمای 625°C شروع شده و در دمای 800°C تکمیل

بیست چرخه در شکل ۷ نشان داده شده است که در آن X_{eff} میزان تبدیل مؤثر است و با رابطه ۵ محاسبه می‌شود. مزیت استفاده از تبدیل مؤثر به جای تبدیل کلسیم اکسید که معمولاً در مراجع استفاده می‌شود، این است که X_{eff} وجود مواد بی‌اثر را نیز در نظر می‌گیرد. درحالی‌که تبدیل عادی کلسیم اکسید عبارت است از نسبت کلسیم اکسید تبدیل شده به وزن اولیه کلسیم اکسید [۳۷]. اگرچه X_{eff} همیشه کم‌تر از میزان تبدیل کلسیم اکسید است، اما به کار بردن آن از نظر عملیاتی بهتر است زیرا نقش حضور جامدات غیر واکنشی را نیز در نظر می‌گیرد؛ بنابراین، در این قسمت از تبدیل مؤثر برای پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام و جاذب‌های اصلاح شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک استفاده شده است. مرحله بعدی محاسبه تبدیل مؤثر باقی‌مانده (X_r) است که در واقع همان مقدار باقی‌مانده جاذب پس از تعداد بسیار زیادی چرخه است. X_r را می‌توان با برآزش رابطه زیر محاسبه کرد [۲۷]:

$$X_{effN} = X_r + \frac{X_{eff1}}{K(N-1) + \left(1 - \frac{X_r}{X_{eff1}}\right)^{-1}} \quad (5)$$

که در آن، N تعداد چرخه‌ها، K ثابت نرخ فرآیند غیرفعال‌سازی، X_{eff1} و X_{effN} به ترتیب تبدیل‌های مؤثر در چرخه اول و چرخه آخر می‌باشند. براساس شکل ۷ که در آن تبدیل مؤثر شاخصی از مقدار دی‌اکسید کربن جذب شده است، واضح است.

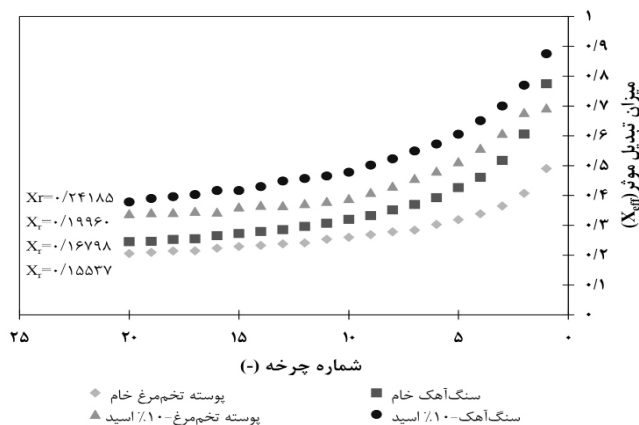
اولین تجزیه در حدود 100°C ظاهر می‌شود که می‌توان آن را به فرآیند آگیری نسبت داد که طی آن آب ساختاری موجود از جاذب جدا می‌شود. از دست دادن آب در نهایت منجر به تشکیل استات کلسیم بی‌آب می‌شود. این پدیده در درصد وزنی ۰/۹۹ تا ۰/۹۵ رخ می‌دهد و تقریباً ۴٪ از کل جرم ازدست‌رفته را شامل می‌شود. کاهش وزن دوم که حدود ۳۰٪ از کل کاهش را به خود اختصاص می‌دهد در دمای 360°C و 300°C به ترتیب برای سنگ‌آهک خام و پوسته تخم‌مرغ خام با جرم نسبی تقریبی ۰/۶۵ رخ می‌دهد که در نتیجه آن استات ایجاد شده در مرحله قبل طبق واکنش (۴) تجزیه شده و به استون و کلسیم کربنات تبدیل می‌شود.



در نهایت با افزایش دما تا 800°C آخرین تجزیه حرارتی جاذب با $w/w_0 = 0/33$ و $w/w_0 = 0/38$ به ترتیب برای پوسته تخم‌مرغ دارای ۱۰٪ حجمی اسید استیک و سنگ‌آهک حاوی ۱۰٪ حجمی اسید استیک تکمیل می‌شود که مربوط به کلسینه شدن کلسیم کربنات و تبدیل آن به کلسیم اکسید براساس واکنش ۱ است.

ارزیابی چرخه‌های کلسیم در جذب دی‌اکسید کربن

داده‌های میران تبدیل مؤثر پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام و جاذب‌های اصلاح شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک در شرایط چرخه کلسیم در



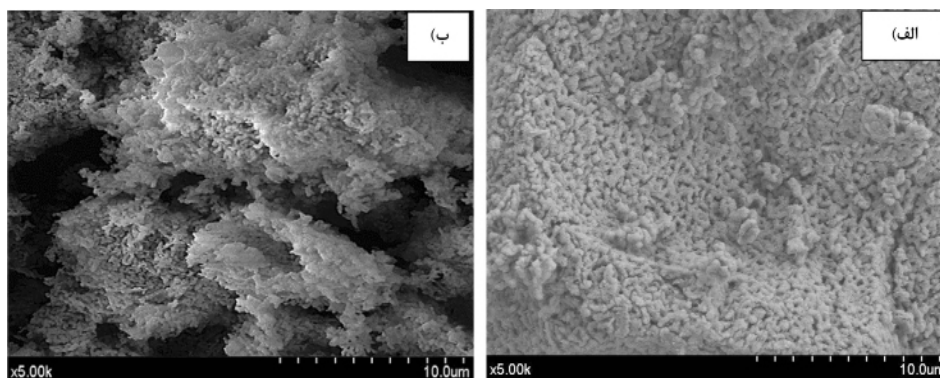
شکل ۷ میزان تبدیل مؤثر پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام و جاذب‌های حاوی ۱۰٪ حجمی اسید استیک. X_r با برآزش مطابق رابطه ۵ محاسبه می‌شود.

کنار کلسیم، کربن و اکسیژن است در مقایسه با خلوص بالای سنگ آهک می‌تواند بر عملکرد بهتر سنگ آهک در برابر پوسته تخم‌مرغ دلالت داشته باشد. علاوه‌براین، براساس مراجع [۱۶ و ۳۹]، جاذب‌های به‌دست‌آمده از منابع طبیعی اعم از مواد معدنی و مواد تهیه‌شده از پسماندهای دورریز، از لحاظ کارایی و جذب متفاوت می‌باشند و مکان جغرافیایی، خواص ریزساختاری، ترکیب شیمیایی و نوع منبع طبیعی تأثیر بسزایی در میزان جذب جاذب‌های کلسیمی دارد.

ارزیابی خصوصیات جاذب‌ها پس از چرخه‌های متوالی

تغییرات ساختاری سطح جاذب‌های استفاده‌شده نیز پس از بیست چرخه متوالی کربناسیون/کلسیناسیون در طول فرآیند چرخه کلسیم توسط تصاویر SEM مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج برای پوسته تخم‌مرغ خام و جاذب اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک در شکل ۸ نشان داده شده است. حضور کلوخه‌های بزرگ‌تر و پدیده تف‌جوشی با مقایسه این تصاویر با تصاویر متناظر آن‌ها در شکل ۳ کاملاً مشهود است. همچنین مشخص است که پس از چرخه‌های متوالی، شکل فلوت مانند پوسته تخم‌مرغ اصلاح‌شده با اسید استیک از بین رفته و با سطوح صاف‌تر جایگزین می‌شود که می‌تواند به فروپاشی ذرات در اثر تف‌جوشی نسبت داده شود.

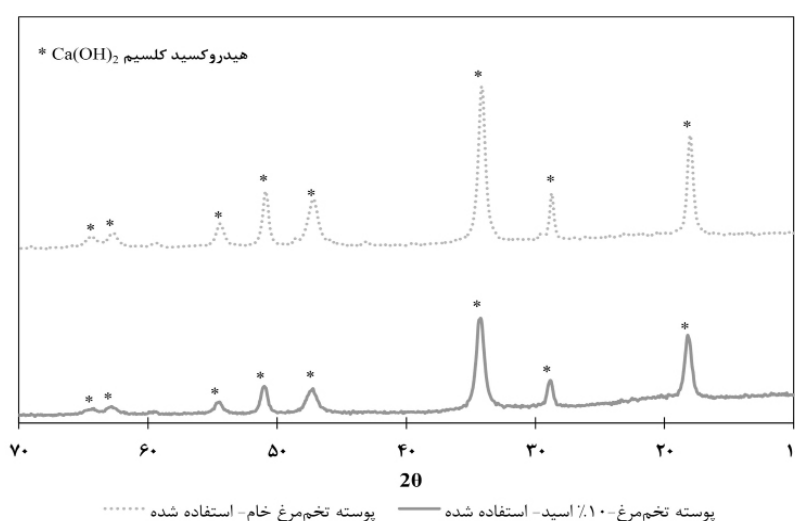
که تقریباً در تمام چرخه‌ها، کربناسیون کلسیم اکسید استاتی به‌دست‌آمده از پوسته تخم‌مرغ و سنگ آهک اصلاح‌شده با اسید استیک، بیشتر از مقدار آن برای پوسته تخم‌مرغ و سنگ آهک خام است که نشان‌دهنده کارایی و جذب بهتر جاذب‌های اصلاح‌شده است. علاوه‌براین، روند نزولی تبدیل مؤثر برای همه نمونه‌ها آشکار و اجتناب‌ناپذیر است. دلیل اصلی کاهش میزان تبدیل را می‌توان به پدیده تف‌جوشی نسبت داد که در آن ذرات توسط پیوندهای شیمیایی به هم می‌چسبند و کلوخه تولید می‌کنند. سپس، در حضور نیروهای واندروالسی، کلوخه‌ها به هم می‌پیوندند و اگلومره‌ها را تشکیل می‌دهند [۳۸]. همه این پدیده‌های فرآیندی، سطح ویژه را کاهش می‌دهند و از این‌رو بر کربناسیون تأثیر می‌گذارند. هر چه سطح ویژه بالاتر باشد، عملکرد جذب کمتر تحت تأثیر تف‌جوشی قرار می‌گیرد. همچنین، براساس نتایج گزارش‌شده در شکل ۷، سنگ آهک در حضور و غیاب اسید استیک در مقایسه با پوسته تخم‌مرغ عملکرد بهتری داشته است که با نتایج گزارش‌شده در بخش SEM، مبنی بر تشکیل ساختارهای فلوت مانند بیشتر در سنگ آهک حاوی ۱۰٪ اسید استیک نسبت به پوسته تخم‌مرغ دارای ۱۰٪ اسید استیک همخوانی خوبی دارد. همچنین آنالیز عنصری پوسته تخم‌مرغ که نشان‌دهنده وجود سایر عناصر در



شکل ۸ تصاویر SEM از (الف) پوسته تخم‌مرغ خام (Raw Eggshell) (ب) پوسته تخم‌مرغ اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک (Eggshell-10%acide) بعد از بیست چرخه کربناسیون/کلسیناسیون

بیستم کربناسیون/کلسیناسیون برای پوسته تخم‌مرغ خام و اصلاح‌شده با اسید استیک نیز انجام شد. نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است که براساس آن تمام کلسیم کربنات و گروه‌های اسیدی در پایان مرحله کلسیناسیون به کلسیم اکسید تبدیل می‌شوند. با این حال، به دلیل وجود رطوبت در جو آزمایشگاه، پیک‌های هیدروکسید کلسیم که نشان از تبدیل کلسیم اکسید در حضور رطوبت است، در الگوی XRD ظاهر شده‌اند.

با توجه به تفاوت‌های ساختاری جاذب‌ها قبل و بعد از فرآیند چرخه کلسیم، می‌توان ادعا کرد که این اثرات منفی می‌توانند دلیل اصلی کاهش ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن در چرخه‌های مختلف باشند، زیرا محل‌های فعال کلسیم اکسید برای واکنش با دی‌اکسید کربن به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابند. همه این نتایج مورفولوژیکی با داده‌های جذب به دست آمده از TGA سازگاری خوبی دارند. همچنین، الگوی XRD بعد از چرخه



شکل ۹ الگوهای XRD پوسته تخم‌مرغ خام و پوسته تخم‌مرغ اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک بعد از ۲۰ چرخه کربناسیون/کلسیناسیون

نتیجه‌گیری

به‌عنوان یک پسماند دورریز و در دسترس همچنان جذابیت فراوانی در مقایسه با سایر جاذب‌های کلسیمی دارا است. بالاترین تبدیل مؤثر کربناسیون در پایان چرخه‌ی ۲۰ام کربناسیون/کلسیناسیون، برای پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک به ترتیب به میزان ۰/۳۳ و ۰/۳۸ به دست آمد که با مقادیر تبدیل مؤثر پوسته تخم‌مرغ خام و سنگ‌آهک خام که برابر با ۰/۲۰ و ۰/۲۴ بودند، قابل مقایسه می‌باشند. میزان تبدیل مؤثر باقی‌مانده برای سنگ‌آهک دارای ۱۰٪ حجمی اسید استیک در مقایسه با سنگ‌آهک خام به میزان ۰/۴۴ و نسبت به پوسته تخم‌مرغ دارای ۱۰٪ حجمی اسید استیک، حدود ۰/۲۲ بیشتر گزارش شد. این یافته‌ها با نتایج تصاویر SEM، مبنی بر حضور

جاذب‌های پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک در هر دو حالت خام و اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک به‌عنوان جاذب برای جذب دی‌اکسید کربن، در فرآیند چرخه کلسیم آماده شدند و در دستگاه TGA برای تعیین ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن مورد ارزیابی قرار گرفتند. سنگ‌آهک خام در مقایسه با پوسته تخم‌مرغ خام عملکرد بهتری از لحاظ جذب دی‌اکسید کربن داشت به‌طوری‌که میزان تبدیل سنگ‌آهک خام ۱/۲ برابر میزان تبدیل پوسته تخم‌مرغ خام به دست آمد. عملکرد بهتر سنگ‌آهک را می‌توان به خلوص بالا و همچنین اندازه کریستالی بزرگ‌تر آن در مقایسه با پوسته تخم‌مرغ نسبت داد. با این وجود، پوسته تخم‌مرغ

تأثیرگذار است، به نحوی که سنگ آهک با خلوص بالای ۹۹/۵٪ نسبت به پوسته تخم مرغ که دارای ناخالصی‌هایی همچون سدیم، منیزیم، آلومینیم، سیلیسیم است عملکرد بهتری داشت. بهبود عملکرد هر دو جاذب سنگ آهک و پوسته تخم مرغ در حضور اسید استیک از نظر کاربردهای عملی در فرآیند چرخه کلسیم بسیار جذاب است.

بیشتر ساختارهای فلوت مانند در نمونه سنگ آهک اصلاح شده با اسید استیک در مقایسه با پوسته تخم مرغ همخوانی داشت. تفاوت مشاهده شده در عملکرد دو نوع مختلف جاذب مبتنی بر کلسیم شامل سنگ آهک و پوسته تخم مرغ در هر دو حالت خام و اصلاح شده با اسید استیک نشان داد که ماهیت جاذب و منبع تأمین آن نیز در میزان جذب

مراجع

- [1]. Nobar zad, M. J., Tahmasebpour, M., Imani, M., Pevida, C., & Heris, S. Z. (2021). Improved CO₂ adsorption capacity and fluidization behavior of silica-coated amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9: 105786, doi.org/10.1016/j.jece.2021.105786.
- [2]. Oschatz, M., Antonietti, M. (2018). A search for selectivity to enable CO₂ capture with porous adsorbents, *Energy and Environmental Science*, 11: 57-70, doi: 10.1039/C7EE02110K.
- [3]. Erans, M., Manovic, V., & Anthony, E. J. (2016), Calcium looping sorbents for CO₂ capture, *Applied Energy* 180: 722-742, doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074.
- [4]. Heidari, M., Tahmasebpour, M., Mousavi, S. B., & Pevida, C. (2021). CO₂ capture activity of a novel CaO adsorbent Stabilized with (ZrO₂+Al₂O₃+CeO₂)-Based Additive under mild and realistic calcium looping conditions, *Journal of CO₂ Utilization* 53, 101747, doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101747.
- [5]. Valverde, J. M., Jimenez, P. E. S., & Perez-Maqueda, L. A. (2014). High and stable CO₂ capture capacity of natural limestone at Ca-looping conditions by heat pretreatment and recarbonation synergy, *Fuel*, 123: 79-85, doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.045.
- [۶]. مالکی، ن.، مطهری، ک. (۱۳۹۸) عملکرد جذب دی اکسید کربن در محلول پی زایلین دی آمین: اندازه گیری آزمایشگاهی و مدل سازی با استفاده از تئوری پاسخ سطح، پژوهش نفت، ۲۹(۱۰۴): ۱۴۵-۱۳۵.
- [7]. Nobar zad, M. J., Tahmasebpour, M., Heidari, M., & Pevida, C. (2022). Theoretical and experimental study on the fluidity performance of hard-to-fluidize carbon nanotubes-based CO₂ capture sorbents, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 1-16.
- [8]. Nie, L., Mu, Y., Jin, J., Chen, J., & Mi, J. (2018). Recent developments and consideration issues in solid adsorbents for CO₂ capture from flue gas, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 2303-2317, doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.012.
- [9]. Troya, J. J. A., Jimenez, P. E. S., Perejón, A., Valverde, J. M., Chacartegui, R., Maqueda, L. A. P. (2020). Calcium-looping performance of biomineralized CaCO₃ for CO₂ Capture and Thermochemical Energy Storage, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59: 12924-12933, doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05997.
- [10]. Ives, M., Mundy, R. C., Fennell, P. S., Davidson, J. F., Dennis, J. S., & Hayhurst, A. N. (2008). Comparison of different natural sorbents for removing CO₂ from combustion gases, as studied in a bench-scale fluidized bed, *Energy Fuels*, 22: 3852-3857, doi.org/10.1021/ef800417v.
- [11]. Azimi, B., Tahmasebpour, M., Jimenez, P. E. S., Perejon, A., & Valverde, J. M. (2019). Multicycle CO₂ capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents, *Chemical engineering journal*, 358: 679-690, doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.061.
- [12]. Zhang, Y., Liu, W., Yang, X., Sun, J., Hu, Y., & Xu, M. (2016). Incorporation of CaO in inert solid matrix by spray drying sol mixture of precursors, *RSC Advances* 6: 57658-57666, doi.org/10.1039/C6RA10958F.
- [13]. Grasa, G., Murillo, R., Alonso, M., & Abanades, J. C. (2009). Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction, *AIChE* 55, 1246-55, doi.org/10.1002/aic.11746.
- [14]. Imani, M., Tahmasebpour, M., Jiménez, P. E. S., Valverde, J. M., & Moreno, V. (2022). A novel, green, cost-effective and fluidizable SiO₂-decorated calcium-based adsorbent recovered from eggshell waste for the CO₂ capture process, *Separation and Purification Technology*, 35, 122523, doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122523.
- [15]. Hughes, R. W., Lu, D., Anthony, E. J., & Wu, Y. (2004). Improved long-term conversion of limestone-derived sorbents for in situ capture of CO₂ in a fluidized bed combustor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 5529-5539, doi.org/10.1021/ie034260b.
- [16]. Manovic, V., Anthony, E. J. (2008). Thermal activation of CaO-Based Sorbent and Self-Reactivation during CO₂ Capture Looping Cycles, *Environmental Science and Technology*, 42: 4170-4174, doi.org/10.1021/es800152s.

- [17]. Stendardo, S., Foscolo, P. U. (2009). Carbon dioxide capture with dolomite: a model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent, *Chemical Engineering Science*, 64, 2343–2352, doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.009.
- [18]. Koirala, R., Reddy, G., Lee, J. Y., & Smirniotis, P. G. (2014). Influence of foreign metaldopants on the durability and performance of Zr/Ca sorbents during high temperature CO₂ Capture, *Separation Science Technology*, 49: 47–54, doi.org/10.1080/01496395.2013.836672.
- [19]. Li, Y., Zhao, C., Chen, H., Duan, L., Chen, X. (2010). Cyclic CO₂ capture Behavior of KMnO₄-Doped CaO-Based Sorbent, *Fuel*, 89: 642–649, doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.041.
- [20]. Heidari, M., Tahmasebpour, M., Antzaras, A., & Lemonidou, A. A. (2020). CO₂ capture and fluidity performance of CaO-based sorbents: effect of Zr, Al and Ce additives in tri-, bi- and mono-metallic configurations, *Process Safety and Environmental Protection* 144: 349–365, doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.041.
- [21]. Heidari, M., Mousavi, S. B., Rahmani, F., Clough, P. T., & Ozmen, S. (2022). The novel carbon nano-tube-assisted development of highly porous CaZrO₃-CaO xerogel with boosted sorption activity towards high-temperature cyclic CO₂ capture, *Energy conversion and management*, 274: 116461, doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116461.
- [22]. Mousavi, S. B., Heidari, M., Rahmani, F., Sene, R. A., Clough, P. T., & Ozmen, S. (2023). Highly robust ZrO₂-stabilized CaO nanoadsorbent prepared via a facile one-pot MWCNT-template method for CO₂ capture under realistic calcium looping conditions, *Journal of cleaner production*, 384: 135579. doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135579.
- [23]. Sun, R., Xiao, R., & Ye, J. (2020). Kinetic analysis about the CO₂ Capture Capacity of Lime Mud from Paper Mill in Calcium Looping Process, *Energy Science Engineering*, 8: 4014–4024, doi.org/10.1002/ese3.792.
- [24]. Miranda-Pizarro, J., Perejón, A., Valverde, J. M., Sánchez-Jiménez, P. E., & Pérez-Maqueda, L. A. (2016) On the Use of Steel Slag for CO₂ Capture at Realistic Calcium Looping Conditions, *RSC Advances* 6: 37656–37663, doi: 10.1039/C6RA03210A.
- [25]. Ma, X., Li, Y., Chi, C., Zhang, W., Shi, J., & Duan, L. (2017). CO₂ capture performance of mesoporous synthetic sorbent fabricated using carbide slag under realistic calcium looping conditions, *Energy and Fuels*, 31: 7299–7308, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00676.
- [26]. Sun, Z., Xu, C., Chen, S., & Xiang, W. (2016). Xiang, improvements of CaO-based sorbents for Cyclic CO₂ capture using a wet mixing process, *Chemical Engineering Journal*, 286: 320–328, doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.051.
- [27]. mani, M., Tahmasebpour, M., Sánchez-Jiménez, P. E., Valverde, J. M., & Moreno, V. (2022). Moreno, Improvement in cyclic CO₂ capture performance and fluidization behavior of eggshell-derived CaCO₃ particles modified with acetic acid used in calcium looping process, *CO₂ Utilization* 65: 102207, doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102207.
- [28]. Jiménez, P. E. S., Perejón, A., Guerrero, M. B., Valverde, J. M., Ortiz, C., & Maqueda, L. A. P. (2019). Maqueda, high-performance and low-cost macroporous calcium oxide based materials for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants, *Applied Energy*, 235: 543–552, doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.131.
- [29]. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 1st edition, New York, McGraw-Hill, 1987, 1–1291, ISBN 0-07-016384-7.
- [30]. Busca, G., & Resini, C. (2006). Vibrational spectroscopy for the analyses of geological and inorganic materials, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 10954–11008, doi.org/10.1002/9780470027318.a5612m.
- [31]. Carvalho, J., Araújo, J., & Castro, F. (2011). Alternative low-cost adsorbent for water and wastewater decontamination derived from eggshell waste: an overview, *Waste Biomass Valor* 2: 157–167.
- [32]. Nobre, L. C., Santos, S., Palavra, A. M., Calvete, M. J., de Castro, C. A. N., Nobre, B. P. (2020). Nobre, Supercritical Antisolvent Precipitation of Calcium Acetate From eggshells, *Supercritical Fluids*, 163: 104862, doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104862.
- [33]. Aracri, E., Blanco, C. D., & Tzanov, T. (2014). An enzymatic approach to develop a lignin-based adhesive for wool floor coverings, *Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry* 16: 2597–2603.
- [34]. *Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances* 2016.
- [35]. Musumeci, A. W., Frost, R. L., & Wacławik, E. R. (2007). A spectroscopic study of the mineral paccite (calcium acetate), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(3-4): 649–661, doi.org/10.1016/j.saa.2006.07.045.
- [36]. Silaban, A., Narcida, M., & Harrison, D. P. (1992). Calcium acetate as a sorbent precursor for the removal of carbon dioxide from gas streams at high temperature, *Resources, Conservation and Recycling* 1: 139–153, doi.org/10.1016/0921-3449(92)90012-Q.
- [37]. Sattari, F., Tahmasebpour, M., Valverde, J. M., Ortiz, C., & Mohammadpourfard, M. (2021). Modelling of a fluidized bed carbonator reactor for post-combustion CO₂ capture considering bed hydrodynamics and sorbent

characteristics, Chemical Engineering Journal 406: 126762, doi.org/10.1016/j.cej.2020.126762.

[38]. Imani, M., Tahmasebpour, M., Sánchez-Jiménez, P. E., Valverde, J. M., Moreno, V. (2022). Fluidization of nanoparticles: the effect of surface characteristics, The 14th International Conference On Fluidization From fundamentals To Products, doi.org/10.1016/j.cej.2020.126762.

[39]. Coppola, A., Salatino, P., Montagnaro, F. (2013). Fluidized bed calcium looping cycles for CO₂ capture under oxy-firing calcination conditions: Part 2. Assessment of dolomite vs. limestone, Chemical Engineering Journal 231: 544-549, doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.112.

راهنمای تهیه مقالات برای چاپ در مجله پژوهش نفت

مجله پژوهش نفت، مقالات علمی و پژوهشی در زمینه‌های مرتبط با صنایع نفت، گاز و پتروشیمی را برای چاپ می‌پذیرد. از پژوهشگران و کارشناسان گرامی که مایل به ارسال مقالات خود هستند، خواهشمندیم به موارد ذیل توجه فرمایند: مقاله را از طریق وب سایت مجله به آدرس journals.ripi.ir و یا وب سایت پژوهشگاه صنعت نفت به آدرس www.ripi.ir با ثبت نام در سامانه الکترونیکی مجله ارسال نمایید.

مسئولیت کامل مطالب و منابع چاپ شده بر عهده نویسنده یا نویسندگان خواهد بود و نسخه نهایی مقاله پیش از چاپ به امضاء نویسنده یا نویسندگان می‌رسد. نویسنده یا نویسندگان متعهد خواهند شد که مقالات ارسالی در نشریه دیگری انتشار نیافته است. **(فرم تعهد با امضاء تمام نویسندگان ارسال گردد.)**

مقالات ارسالی عودت داده نمی‌شود.

آئین نگارش فارسی باید به طور کامل رعایت شود و از به کار بردن اصطلاحات خارجی که معادل دقیق و پذیرفته شده در زبان فارسی دارند، خودداری شود.

مقاله باید بر روی کاغذ سفید (A4) به صورت یک خط در میان (فاصله سطرها ۱/۲ سانتی متر) توسط نرم افزار Microsoft Word ویرایش ۲۰۰۷ یا ماقبل آن تایپ و حاشیه بالا و پایین ۲/۵ سانتی متر، حاشیه چپ و راست ۲/۵ سانتی متر، لبه بالا ۲/۵ سانتی متر و لبه پایین ۱/۲۷ سانتی متر تنظیم شود.

مقاله باید شامل بخش‌های زیر باشد:

۱. **عنوان:** باید تا حد امکان کوتاه و کاملاً گویای موضوع مقاله باشد.
- نام نویسنده یا نویسندگان باید پس از عنوان مقاله ذکر شود. نویسنده طرف مکاتبات باید با علامت * در کنار نام خود مشخص گردد.
- عنوان و آدرس نویسنده یا نویسندگان و پست الکترونیکی نویسنده طرف مکاتبات مشخص شود.
۲. **چکیده:** باید بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ کلمه و شامل هدف از تحقیق، روش کار، مهم‌ترین یافته‌ها و نتیجه‌گیری باشد.
۳. **واژه‌های کلیدی:** شامل ۳ الی ۶ واژه کلیدی که نکات اصلی در مقاله را معرفی می‌کند.
۴. **مقدمه:** مقدمه ضمن بیان هدف تحقیق، باید حاوی خلاصه‌ای از اهمیت موضوع، نتایج مطالعات و مشاهدات مرتبط با تحقیق مورد نظر که در گذشته انجام شده است، با ذکر منابع و مآخذهای لازم آن‌ها باشد.
۵. **روش کار:** در این بخش لازم است روش‌های آزمایشگاهی و مواد مصرفی و تجهیزات مورد استفاده به طور کامل معرفی شود. همچنین چگونگی و روش نمونه‌گیری با دقت بیان شود و آزمون‌های آماری مورد استفاده و مراحل استنتاج آماری به خوبی تشریح گردد.
۶. **نتایج و بحث:** در برگیرنده نتایج حاصل از تحقیق به صورت متن، جدول، نمودار و تصویر و بحث در خصوص علل پدیده‌ها و مقایسه با یافته‌های مرتبط است.
۷. **نتیجه‌گیری:** در این بخش یافته‌های حاصل از تحقیق به صورت مختصر و شفاف ارائه می‌گردد.
۸. **تشکر و قدردانی:** در صورت لزوم از همکاری سازمان‌ها می‌شود.
۹. **علائم و نشانه‌ها:** فهرست علائم و نشانه‌های مورد استفاده در مقاله به ترتیب حروف الفبا به همراه واحد و شرح آن‌ها ارائه می‌شوند.
۱۰. **مراجع:** کلیه مراجع مورد استفاده به ترتیب ارجاع آن‌ها در متن، در این بخش ارائه می‌گردند.
۱۱. **عنوان، چکیده و واژه‌های کلیدی انگلیسی:** این بخش باید در صفحه‌ای جداگانه ارائه شود. تطبیق عنوان و چکیده فارسی با انگلیسی باید مورد توجه قرار گیرد. کلیه نکات مندرج در بند ۱، در ترجمه انگلیسی آن نیز رعایت می‌شود.

لطفاً در تنظیم مقالات، نکات زیر را رعایت فرمایید:

عنوان اصلی مقاله با قلم BZar شماره ۲۴ ضخیم تایپ شود.

عناوین اصلی داخل مقاله با قلم BNazanin شماره ۱۴ ضخیم و عناوین فرعی با قلم BNazanin شماره ۱۲ ضخیم تایپ شوند. هر تیتیر از متن قبلی خود با یک خط فاصله جدا شود.

متن فارسی مقاله با قلم BNazanin شماره ۱۲/۵ نازک و واژه‌ها و متن انگلیسی با قلم Times New Roman شماره ۱۰ نازک تایپ شود. عنوان جداول و شکل‌ها با قلم BNazanin شماره ۱۱ ضخیم تایپ گردد. عنوان جداول در بالا و عنوان شکل‌ها در پایین آن‌ها نوشته می‌شود. محتوای فارسی جداول با قلم BNazanin شماره ۱۱ نازک و عبارات انگلیسی جداول با قلم Times New Roman شماره ۹ نازک تایپ شود.

کلیه اعداد باید به صورت فارسی تایپ شوند.
 واحد تمامی اعداد باید در سیستم SI باشد.
 کلیه فرمول‌ها باید به ترتیب شماره‌گذاری شده و با استفاده از نرم‌افزار MathType تهیه شوند.
 کلیه جداول و شکل‌ها در انتهای مقاله ارائه گردد. هر جدول یا شکل در یک صفحه جداگانه ارائه شود. همچنین فایل اصلی مقاله شامل متن اصلی، چکیده فارسی و لاتین، جداول و تصاویر (بدون نام نویسندگان) نیز ارسال گردد.
 کلیه جداول فارسی و راست چین باشد.
 کلیه شکل‌ها باید به صورت سیاه و سفید و کاملاً واضح ارائه شوند.
 از تکرار داده‌ها به صورت چندگانه (جدول و نمودار و ...) خودداری فرمایید.
 اگر شکل یا جدولی از مرجع دیگر اخذ شده باشد، شماره مرجع در انتهای عنوان شکل یا جدول درج و مشخصات آن به منابع اضافه شود.
 شکل‌های مقالات به صورت فایل اصلی (در همان نرم‌افزاری که توسط آن تهیه شده‌اند مانند Excel و غیره) ارسال شود.
 از به کار بردن واژه‌های انگلیسی در متن مقاله خودداری شود. معادل انگلیسی کلمات فارسی و نام نویسنده (گان) که برای نخستین بار در مقاله به کار می‌رود، به صورت زیرنویس در صفحه مربوط درج گردد. زیرنویس‌ها در هر صفحه با گذاردن شماره فارسی در گوشه بالای آخرین حرف از کلمه، در متن مشخص شوند.
 در بخش چکیده نباید ارجاعی به معادلات و یا مراجع مقاله داده شود.
 کلیه مراجع ذکر شده در بخش مراجع باید در متن مقاله مورد ارجاع قرار گرفته باشند. شماره‌گذاری مراجع در متن در داخل کروشه صورت می‌گیرد.
 -تعداد صفحات مقاله به صورت خام (بدون قالب‌بندی) حداکثر ۱۵ صفحه تهیه گردد.

ارائه مراجع بر اساس الگوی زیر صورت می‌گیرد:

-کتاب و گزارش فارسی و خارجی:

نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان (سال انتشار) نام کتاب، ذکر نام فصل یا فصل‌های کتاب (در صورت مطالعه و استفاده از یک یا چند فصل کتاب)، نام کتاب، شماره ویرایش کتاب، ناشر، شماره صفحات.

مثال:

1. Barrow GM (1984) Physical chemistry, (4th ed.), McGraw-Hill Inc., 1-127.
2. Spellman FR (2010) Problems facing water and wastewater treatment, Spellman's standard handbook for wastewater operators, 1st ed., Crc Press, 9-32.
3. Spellman FR (2010) Problems facing water and wastewater treatment (Chapter 1), Spellman's standard handbook for wastewater operators, 1st ed., Crc Press, 9-32.

-مقاله فارسی:

نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان (سال) عنوان مقاله، نام مجله به طور کامل، دوره مجله، شماره مجله: شماره صفحات.

مثال‌ها:

۴. صفایی مریم، قاسمی محمد رضا. و میرحبیبی علی. (۱۳۸۴) ساخت و بررسی ریز ساختاری پایه‌های کاتالیستی کلسیم آلومینات، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۲۴ (۲)، ۹ - ۱۸.
۵. زینل‌زاده احمد، رضایی محمد رضا. و کمالی محمد رضا (۱۳۹۲) استفاده از مدلسازی یک بعدی حوضه در مطالعه سیستم نفتی: مثالی از سنگ‌های منشأ کژدمی و پایده در جنوب فروافتادگی دزفول، پژوهش‌های چینه‌نگاری و رسوب‌شناسی، ۲۹، ۱۱۹-۱۰۷.
- مقاله خارجی: نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان (سال انتشار) عنوان مقاله، نام کامل مجله، دوره مجله، شماره مجله: شماره صفحات.

مثال‌ها:

6. Wang, L., & Sunden, B. (2003). Optimal design of plate heat exchangers with and without pressure drop specifications. Applied Thermal Engineering, 23(3), 295-311, doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00195-3.
7. Qiu, Z., & Zou, C. (2020). Controlling factors on the formation and distribution of "sweet-spot areas" of marine gas shales in South China and a preliminary discussion on unconventional petroleum sedimentology. Journal of Asian Earth Sciences,

194, 103989-103996, doi.org/10.1016/j.jseae.2019.103989.

8. Soltani, B., Beiranvand, B., Moussavi-Harami, R., Honarmand, J., & Taati, F. (2020). Facies analysis and depositional setting of the upper pliocene Akchagyl Formation in southeastern Caspian Basin, NE Iran. *Carbonates and Evaporites*, 35, 1-18.

9. Rögl, F. (1999). Mediterranean and Paratethys, Facts and hypothesis of an Oligocene to Miocene paleogeography (short review), *Geologica Carpathica*, 50, 4: 339-349.

10. Robert, A. M., Letouzey, J., Kavooosi, M. A., Sherkat, S., Müller, C., Vergés, J., & Aghababaei, A. (2014). Structural evolution of the Kopeh Dagh fold-and-thrust belt (NE Iran) and interactions with the South Caspian Sea Basin and Amu Darya Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 57, 68-87, doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.05.002.

- مجموعه مقالات کنفرانس‌ها:

نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان (سال برگزاری کنفرانس) عنوان مقاله، عنوان کنفرانس، محل برگزاری کنفرانس، شماره صفحات.

مثال:

۱۱. شکری قلعه س.، زرین پاشنه س. و سلطانیه م. (۱۳۷۹) مدل سازی و شبیه سازی راکتورهای چند فاز برای گوگردزدایی از سوخت دیزل، پنجمین کنگره ملی و چهارمین کنگره بین المللی مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز، ایران.

12. Al-Thani, F. F. J., & Merna, T. (2005, March). Risk and Uncertainty Modeling in the Oil and Gas Industry. In SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. OnePetro.

- مقاله حاصل از کتب:

نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان مقاله (سال انتشار)، عنوان مقاله، عنوان کتاب، ناشر، شماره صفحات.

13. Lee, D. H., Kim, H. I., & Kim, S. S. (2004). Surface modification of polymeric membranes by UV grafting. *Advanced materials for membrane separations*, American Chemical Society, 281-299.

- کتب:

نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان مقاله (سال انتشار)، عنوان کتاب، ناشر، شماره صفحات.

۱۴. آقائباتی ع. (۱۳۸۳) انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران، ۵۸۶-۱.

- پایان نامه: نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده (سال) عنوان پایان نامه، نوع پایان نامه، دانشگاه، کشور، شماره صفحات (در صورت امکان).

مثال:

۱۵. ابراهیمی ه (۱۳۸۳) مدل سازی راکتورهای ریفرمینگ متان توسط بخار آب از نوع حرارت از بالا، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی سهند، ایران، ۷۱-۱.

۱۶. نبوی ج. (۱۳۸۳) گوگردزدایی بیولوژیکی زغال سنگ طبس، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران، ۴۸-۱۳.

- پایان نامه چاپ شده به زبان انگلیسی:

Author(s) (year) Title, Degree level, University/Institute, location, pp. .

17. Mack S. (2000) Desperate optimism, MA thesis, University of Calgary, Canada, 1-82.

- ثبت اختراع: نام خانوادگی حرف اول نام مخترع یا مخترعان (سال) عنوان اختراع، نوع و شماره ثبت اختراع.

مثال:

18. Baker F S (1998) Highly microporous carbon, U.S. Patent: 5710092.

منابع اینترنتی: نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان (سال) عنوان، آدرس سایت -

مثال:

19. Arps J, Lanning B, & Dearnaley G. (2007). Maximizing a potentially significant energy source, <http://www.swri.org/3pubs/today/spring06/energy.html>.

توجه: در بخش مراجع (References) به هیچ وجه ممکن لغت یا عبارت غیره یا بقیه نویسندگان یا "et al" به هیچ وجه ذکر نگردد.

توجه: در بخش مراجع مقاله و بخش چکیده تفصیلی هر مقاله، خواهشمند است که به تعدادی از مقالات چاپ شده در مجله پژوهش نفت اشاره گردد.

فونت تمامی مراجع که به زبان انگلیسی نگارش می گردد می بایست Times New Roman 10 Regular باشد.

در بخش چکیده تفصیلی (Extended Abstract) فونت ها باید به صورت ذیل باشند:

بخش چکیده تفصیلی (Extended Abstract)	Font size and type
موضوع مقاله (Topic)	Times New Roman 14 Regular and Bold
نام و نام خانوادگی نویسندگان	Times New Roman 10 Regular and Bold
افیلیشن نویسندگان	Times New Roman 9 Regular and Italic
ایمیل نویسنده یا نویسندگان مسئول	Times New Roman 9 Regular
لغت Abstract	Times New Roman 10 Regular and Bold
متن Abstract	Times New Roman 10 Regular
لغت Keywords	Times New Roman 10 Italic and Bold
لغات Keywords	Times New Roman 10 Regular
لغت Introduction	Times New Roman 10 Regular and Bold
متن Introduction	Times New Roman 10 Regular
لغت Geological settings (در صورت نیاز)	Times New Roman 10 Regular and Bold
متن Geological settings (در صورت نیاز)	Times New Roman 10 Regular
لغت Materials and methods	Times New Roman 10 Regular and Bold
متن Materials and methods	Times New Roman 10 Regular
لغت Results and discussion	Times New Roman 10 Regular and Bold
متن Results and discussion	Times New Roman 10 Regular
لغت Conclusions	Times New Roman 10 Regular and Bold
متن Conclusions	Times New Roman 10 Regular
لغت Acknowledgment (در صورت نیاز)	Times New Roman 10 Regular and Bold
متن Acknowledgment (در صورت نیاز)	Times New Roman 10 Regular
لغت Nomenclatures (در صورت نیاز)	Times New Roman 10 Regular and Bold
متن Nomenclatures (در صورت نیاز)	Times New Roman 10 Regular
لغت References	Times New Roman 10 Regular and Bold
متن References	Times New Roman 10 Regular
لغت (Appendixes)	Times New Roman 10 Regular and Bold
متن (Appendixes)	Times New Roman 10 Regular
تعداد صفحات (با در نظر گرفتن شکلها و جداول)	Research Article: Maximum 5 pages including figures and tables Review Article: Maximum 9 pages including figures and tables Short communication Article (Research note): Maximum 3 pages including figures and tables
لغت Table	Times New Roman 9 Regular and Bold
متن بیانکننده جدول	Times New Roman 9 Regular
لغات، عبارات، واحدها درون هر سلول از جداول	Times New Roman 9 Regular
لغت Fig.	Times New Roman 9 Regular and Bold
متن بیان کننده شکل	Times New Roman 9 Regular
مراجع درون متن (in-text citations)	([Times New Roman 10 Regular (e.g. [1], [1,2-5], or [3,7

Comparing the Performance of Calcium-based Adsorbents Prepared from Limestone and Eggshell Resources in CO₂ Capture Calcium Looping Process and Improving their Efficiency

Mehri Imani¹, Maryam Tahmasebpour^{1*} and Pedro Enrique Sánchez-Jiménez²

1. Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Iran

2. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C. S. I. C.-Universidad de Sevilla, C. Américo Vespucio, Sevilla, Spain

tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4921.3199

Received: September/21/2022

Accepted: February/08/2023

Abstract

Recently, the reduction of air pollution caused by the widespread emission of greenhouse gases such as carbon dioxide has been considered by the process of cyclic surface adsorption using calcium-based adsorbents. Despite a proper performance, the reduction of adsorption capacity due to the sintering of Ca-based adsorbents with increasing number of cycles is still a big challenge. In this study, the performance of two Ca-based adsorbents prepared from lime ore (limestone) and eggshell sources in terms of adsorption capacity during 20 consecutive carbonation and calcination cycles was investigated. Then, in order to overcome the sintering problem, both limestone and eggshell adsorbents were treated with acetic acid at a concentration of 10% by volume. The results showed that the presence of acetic acid in both types of adsorbents led to an increase in the effective conversion at the end of 20th cycle, so that the values of 0.38 and 0.33 were obtained for limestone and eggshell with 10% v/v acetic acid, respectively, which was comparable to the corresponding values for raw limestone and eggshell (in the absence of acetic acid), that is 0.24 and 0.20. The reason for the increase in the conversion by treating with acetic acid can be attributed to the formation of calcium acetate, which has led to the formation of more porous and stable structures. By comparing the two calcium sources used in this study, it was found that limestone has a better performance than eggshell in terms of CO₂ adsorption capacity, so that the conversion rate of raw limestone was 1.2 times higher than raw eggshell, which could be related to its high purity as well as its larger crystal size compared to eggshell.

Keywords: CO₂ Capture, Calcium Looping, Eggshell, Limestone, Acetic Acid.

Investigating Changes in the Concentration and Origin of Hydrocarbon Compounds in the Surface Sediments of the Coastal Strip of the Persian Gulf, in the Authority Area of Bushehr Port

Bahman Kiani Shahvandi, Ali Moghimi Kandelous*, Mozghan Salavati and Saeid Hakimi Asiabar

Department of Geology, Lahijan Branch, Islamic Azad University, Lahijan, Iran

Ali.moghimi.ks@gmail.com

DOI:10.22078/PR.2023.4981.3223

Received: December/06/2022

Accepted: March/07/2023

Abstract

Pollution of aquatic ecosystems with petroleum hydrocarbons is one of the most important issues that have become challenging in recent years. Bushehr port located in Bushehr province in the south of Iran due to its connection with the Persian Gulf and having long beaches is one of the places prone to pollution related to hydrocarbon compounds. In order to investigate the concentration of aromatic compounds in the surface sediments of Bandar Bushehr beach, 27 sediment samples were collected and subjected to GC analysis. The total amount of aromatic compounds in the coastal sediments of Bushehr port fluctuates between 206 and 1463 ng/g. The largest volume of aromatic compounds is concentrated in the northern strip of the Sahel and the middle of the Sahel, and the concentration of the compounds is low in the southern strip of the Sahel. These compounds have pyrogenic and petrogenic origin, although the contribution of petrogenic origin is more. The origin of combustion compounds is the result of sea and land transportation, municipal and domestic sewage and offshore currents carrying petroleum compounds originating from the oil fields of the Persian Gulf. Based on pollution standards, the northern and middle parts of the coastal strip of the Persian Gulf in the area of Bushehr port have a medium pollution load in relation to aromatic compounds, and in the southern parts, the pollution load is low.

Keywords: Aromatic Compounds, Sediment, Persian Gulf Coast, Bushehr.

Sub-surface Stratigraphic Correlation of the Asmari Formation in the Aghajari Oilfield, using in Reservoir Zonation

Reza Fathi Isvand¹, Reza Moussavi-Harami^{1*}, Asadollah Mahboubi¹ and Ali Behdad²

1. Department of Geology, Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

2. National Iranian South Oil Company (NISOC), Ahvaz, Iran

moussavi@um.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4992.3226

Received: December/21/2022

Accepted: January/16/2023

Abstract

In this study, the stratigraphic correlation of the Asmari Formation in the Aghajari field is presented in a precise time framework consisting of nine timelines. The nine time-lines were obtained by using Cyclolog software and dated by the latest biozonation scheme of the Asmari Formation. Four stratigraphic packages considering their specific facies and biological characteristics were identified based on time framework and sedimentary facies studies. The previous reservoir zonation of the Asmari reservoir in Aghajari field was revised and new zonation was proposed based on time framework and geological characteristics. The Hendijan paleo-high, which is attributed to the re-activation of pre-exist basement deep-seated Hendijan fault, led to considerable changes in stratigraphic packages thickness and reservoir zones resulting in ambiguities in stratigraphic correlation and reservoir zonation. These problems were resolved by using the time framework-based new zonation.

Keywords: Time Framework, Stratigraphic Package, Reservoir Zonation, Cyclolog Software.

Photocatalytic Elimination of Methylene Blue by Nanofibrous Polystyrene Membrane Containing TiO₂ Nanotube

Nikoo Faraji, Mehdi Mahmoudian* and Asghar Zamani

Nanotechnology Department, Faculty of Chemistry, Urmia University, Iran

m.mahmoudian@urmia.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.5013.3234

Received: January/19/2023

Accepted: February/28/2023

Abstract

In this research, the nanofibrous polystyrene /titanium dioxide nanotube (PS/TiO₂ nanotubes) membrane was prepared by electrospinning method. In order to synthesize titanium dioxide nanotubes, the anodizing method was used. Then, the effect of different weight percentages of titanium dioxide nanotubes on the performance of the resulting membranes was investigated. The nanoparticles and nanocomposites prepared in this research were analyzed using several analyses, including fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), along with X-ray energy diffraction spectroscopy (EDS). The thermal behavior and crystal structure of prepared nanocomposite membranes were investigated using (TGA) analysis and X-ray diffraction (XRD), respectively. Afterward, in order to investigate the prepared structures, analyses such as porosity measurement, water contact angle, swelling and water flux of the membranes were performed. The photocatalytic property of the prepared membranes toward decomposition of methylene blue was investigated by two methods. The obtained results demonstrated that the dye removal was accomplished in the best way in the static method (using the membrane as an absorbent) for 48 hours. The prepared nanocomposite membranes were also used in the dye filtration removal process and the best result was obtained by using the membrane containing titanium dioxide nanotubes with the concentration, 0.05 g/(V(50)).

Keywords: Nanocomposite Membrane, Electrospinning, Titanium Dioxide Nanotubes, Water Treatment, Photocatalysis.

Facies Analysis, Depositional Environment and Reservoir Zonation of the Upper Part of Surmeh Formation (Arab Formation) in one of the Persian Gulf Fields

Alireza Shakeri, Somayeh Parham* and Katayoon Rezaiee Parto

Petroleum Geology Department, Geology science Division, Research Institute of Petroleum Industry(RIPI), Tehran, Iran

Parhams@ripi.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4856.3169

Received: July/17/2022

Accepted: January/24/2023

Abstract

Surmeh Formation is one of the major reservoir formations in the Persian Gulf. In this research, facies, depositional environments, diagenetic processes and reservoir zonation are investigated in one of the fields in the Persian Gulf. Sedimentological study of the cores and thin sections of 3 wells from this field has led to the identification of 8 facies. These facies were deposited in four facies belts including supratidal, intertidal, lagoon and shoal. The sediments of this formation were deposited in a homoclinal ramp carbonate platform in arid condition. Diagenetic processes affecting these sediments include micritization, dolomitization, neomorphism, compaction, cementation, and dissolution. Among these processes, dolomitization and dissolution have a positive effect, and cementation (esp. anhydrite cement) and compaction have a negative effect on reservoir quality. Based on lithology, microfacies and poroperm data, 6 rock types have been identified. Integration of these data, caused to identify 7 reservoir zones which indicating a shallowing upward cycles. Each zone consists of one dolomite layer with fair to excellent reservoir quality with capped by the anhydrite layer as a barrier. According to this, lithology, microfacies and diagenesis are the controlling factors of the studied interval, respectively.

Keywords: Persian Gulf, Arab Formation, Microfacies, Depositional Environment, Diagenesis, Reservoir Zonation.

Spectral Analysis of Petrophysical Logs to Determine the Stratal Surfaces of Dalan and Kangan Formation in one of the Gas Fields in Southern Iran using Wavelet Analysis and INPEFA Log

Seyedeh Azam Tayeban¹, Ali Kadkhodaie^{2*}, Mehran Arian¹, Hossain Rahimpour- Bonab³ and Seyed Mohsen Aleali¹

1. Department of Geoscience, Faculty of Converging Science and Technologies , Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Earth Science Department, Faculty of Natural Science, University of Tabriz, Iran

3. School of Geology, College of Science, University of Tehran, Iran

kadkhodaie_ali@tabrizu.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2022.4753.3133

Received: March/07/2022

Accepted: December/14/2022

Abstract

South Pars gas field is one of the fields in southwestern Iran in the Zagros sedimentary basin and includes two reservoirs, Kangan and Dalan. Kangan and Dalan formations that belong to Dahram group and are considered as the most important gas reservoirs in the Persian Gulf region. The use of well drilling logs in uncored wells to identify rock-related features has always been discussed by geologists. In this study, based on wavelet analysis of gamma-neutron and sonic logs, stratal surfaces including sequence boundary and maximum flooding surface were identified. In this study, using wavelet analysis of well log data such as GR, NPHI, RHOB, DT and also combining them with Cyclolog data, a suitable and low error method for automatic determination of these boundaries was presented. Also in this study, sequence stratigraphy was investigated by INPEFA method of Cyclolog software to determine sequence boundaries (SB) and maximum flooding surface (MFS) with positive inflection points and negative inflection points of available INPEFA log curves, respectively. In addition, the highstand system tract (HST) was identified by the negative trend of the INPEFA curve and the transgressive system tract (TST) was determined by the positive trend of this curve. Accordingly, sequence stratigraphy study of Dalan and Kangan formations was performed by INPEFA method in 4 wells of South Pars gas field. Finally, the agreement between the automatic sequence boundaries obtained from the wavelet transform method and INPEFA and its comparison with the core information in four wells from the study field, shows satisfactory results.

Keywords: Dalan Formation, Kangan Formation, Sequence Stratigraphy, Wavelet Analysis, Cyclolog.

The Evaluation on Pollution State of Total Petroleum Hydrocarbons in the Surrounding Sediments of Coral Ecosystems (Case study: Shivdar International Wetland)

Mehdi Soltani , Saber Ghasemi* and Ehsan Kamrani

Department of Environmental Sciences, Marine Environment Research Center, Bandar Abbas Branch, Islamic Azad University, Bandar Abbas, Iran

s.ghasemi@iau.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.5000.3230

Received: January/03/2023

Accepted: February/22/2023

Abstract

Shidvar wetland is located in the Persian Gulf Based on importance of coral islands as the fourth international wetland of Hormozgan province. The current research was conducted with the aim of investigating the amount of total petroleum hydrocarbons (TPHs) pollution in the sediments around the coral ecosystems of Wetland during Khordad 1401. Sediment samples were randomly collected from the depth of 0-5 cm of the seabed and the coasts of island and transferred to the laboratory according to the MOOPAM method, the concentration of TPHs was determined by UVF device in terms of micrograms per gram of sediment dry weight. The results obtained from the sediment texture analysis showed that in sea sediments, the highest to lowest percentage of silt and clay particles were observed in the third > second > first stations and in the first > third > second coastal sediments. The range of changes of sand particles in marine sediments varies from 51.57% to 52.07% and in coastal sediments from 56.76% to 68.15%. The results show that the concentration of TPHs is lower than the background value of environmental risk (4 µg/g). Generally, the reason for the presence of punctate compounds in this wetland can be considered as the 1.5km proximity of this natural ecosystem to Lavan Island, which is one of the four important areas of oil operations in the Persian Gulf and is connected with huge facilities for refining, transporting, loading and exporting crude oil. The findings of the environmental risk showed that sediments of the study area fortunately do not have any adverse biological effects on the life of aquatic organisms in this area.

Keywords: Shidvar Etland, Coral Reefs, Persian Gulf, Environmental Pollution, Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs).

Experimental Study of the Effects of Heating Type on the Oil Produced from Iranian Oil Shale Samples

Hassan Naderi¹, Ali Shekarifard^{*2} and Jaber Taheri-Shakib¹

1. Department of Research and Technology of the Rock and Fluid Reservoirs, Research Institute of Petroleum Industry(RIPI), Tehran, Iran

2. School of Chemical Engineering, College of Engineering, Institute of Petroleum Engineering, University of Tehran, Iran

ashekary@ut.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4951.3206

Received: October/18/2022

Accepted: February/13/2023

Abstract

This study investigates and evaluates the effects of heating type using microwaves and conventional heating on the yield and quality of oil-shale produced from the Qalikh reservoir with total organic carbon TOC between 3.83 and 26.4% by the weight and average 16.5% by weight. With microwaves heating, Maximum oil produced is %5.9 by weight and Based on the analysis of SARA shale oil compounds, asphaltene compounds decrease (24% by weight), saturated compounds increase (on average 40% by weight), and resinous and aromatic compounds also have fluctuating behavior. In conventional heating, Maximum oil Produced is 4.5% by weight, and the amounts of saturated compounds (about 23% by weight) and asphaltic compounds (on average 14% by weight) in shale oil decrease, but resinous compounds (about 28% by weight) decrease and compounds Aromatic values also fluctuate. The highest desulfurization in shale oil produced using microwaves was observed, The amount of nitrogen in the shale oil also decreases with the heating by microwaves finally reaches to 8% by weight. In shale oil produced by normal heating, finally sulfur decreases by 31%, nitrogen increases by 21%, and oxygen increases by 60%.

Keywords: Oil Shale, Microwave, Pyrolysis, Shale Oil, Upgrading.

Using the Improved Rain Optimization Algorithm to Simulate the Movement of Two Dominant Fluids in the Fracture and the Matrix

Hojjat Nouri* and Ali Alianvari

Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan, Iran

hnouri_ir@yahoo.com

DOI:10.22078/PR.2023.4953.3209

Received: October/23/2022

Accepted: February/12/2023

Abstract

Rain Optimization Algorithm (ROA) is a population-based algorithm that finds the optimal solution for complex optimization problems by simulating the movement of raindrops. By moving the raindrops towards the minimum points according to the diameter of the raindrops, this algorithm is able to find the minimum or maximum points of a function or optimization problem with acceptable speed and accuracy. In order to improve the search and discovery capabilities of this algorithm, a random search was added before starting to solve the problem by this algorithm, which is inspired by cluster bombs. Thus, before starting to optimize by ROA, random points around this raindrop are first selected and the search starts from a point that has a smaller value. For this reason, the name of the new algorithm was changed to the improved IROA rain optimization algorithm. The effectiveness of the proposed optimizer was tested through the optimization of a simulation problem in mining engineering (simulation of the movement of cement slurry in matrix and fractures) and its performance was compared with several well-known meta-heuristic algorithms. The results show that IROA is able to achieve more accurate solutions in complex optimization problems by providing faster and more efficient convergence speed compared to other successful optimizers.

Keywords: Rain Optimization Algorithm, Meta-heuristic Algorithm, Cement Slurry, Convergence Speed, Matrix.

Evaluation of Preformed Particle Gel for Conformance Control Treatment using Static and Dynamic Experiments

Mohammad Moshirpanahi, Sina Afsharpour, Mobeen Fatemi* and Mohammad Hossein Ghazanfari

Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

fatemi@sharif.edu

DOI:10.22078/PR.2022.4728.3123

Received: October/04/2022

Accepted: February/05/2023

Abstract

Injection of preformed particle gels (PPG) into fractured reservoirs is one of the most effective methods in reducing unwanted water production and increasing oil recovery. In this research, a sample of PPG has been synthesized by free radical polymerization method, and its performance for the conformance control has been evaluated. The swelling capacity of the synthesized gel has good stability against the desired conditions of temperature, salinity, pH and the presence of carbon dioxide. Also, due to the presence of hydrophilic organic groups, the interactions of oil and formation water lead to an increase in the swelling ratio of gel particles. The plugging performance of synthesized PPG samples in fractures was also investigated by the Hele-Shaw Cell system. The gel network placed in the fracture create a new porous media with far less permeability than the initial fracture. The ability of the gel to maintain the permeability of this formed porous medium depends on the flow rate and salinity of the secondary water injection, as well as the size of the gel particles. Secondary water injection into the fracture after gel placement, forms wormhole-like paths for flow of water through the gel network, and the higher the injected flow rate results in the lower resistance of the gel network against water flow. Gel particles with a matching size ratio (the ratio of the diameter of the swollen gel particles to the width of the fracture) less than 2.9, increase resistance to the water flow with increasing in their size, but the particles with a matching size ratio of 2.9 or higher, reduce the resistance to water flow due to network breakdown. Comparing this value with some of the previously published data, it seems that the critical matching size ratio is independent on gel properties and injection conditions. Finally, the effect of gel treatment in reducing water production and increasing oil recovery has been investigated in the fractured micromodel. The gel particles plugged the fracture and the secondary injected brine was sufficiently diverted towards matrix, so the oil recovery factor from matrix in subsequent water flooding increased by 65%.

Keywords: Preformed Particle Gel, Conformance Control, Swelling Capacity, Hele-Shaw Cell, Micromodel.

Contents:

Evaluation of Preformed Particle Gel for Conformance Control Treatment using Static and Dynamic Experiments

Mohammad Moshirpanahi, Sina Afsharpour, Mobeen Fatemi* and Mohammad Hossein Ghazanfari

Using the Improved Rain Optimization Algorithm to Simulate the Movement of Two Dominant Fluids in the Fracture and the Matrix

Hojjat Nouri* and Ali Anvari

Experimental Study of the Effects of Heating Type on the Oil Produced from Iranian Oil Shale Samples

Hassan Naderi, Ali Shekarifard* and Jaber Taheri-Shakib

The Evaluation on Pollution State of Total Petroleum Hydrocarbons in the Surrounding Sediments of Coral Ecosystems (Case study: Shivdar International Wetland)

Mehdi Soltani, Saber Ghasemi* and Ehsan Kamrani

Spectral Analysis of Petrophysical Logs to Determine the Stratal Surfaces of Dalan and Kangan Formation in one of the Gas Fields in Southern Iran using Wavelet Analysis and INPEFA Log

Seyedeh Azam Tayeban, Ali Kadkhodaie*, Mehran Arian, Hossain Rahimpour- Bonab and Seyed Mohsen Aleali

Facies Analysis, Depositional Environment and Reservoir Zonation of the Upper Part of Surmeh Formation (Arab Formation) in one of the Persian Gulf Fields

Alireza Shakeri, Somayeh Parham* and Katayoon Rezaiee Parto

Photocatalytic Elimination of Methylene Blue by Nanofibrous Polystyrene Membrane Containing TiO₂ Nanotube

Nikoo Faraji, Mehdi Mahmoudian* and Asghar Zamani

Sub-surface Stratigraphic Correlation of the Asmari Formation in the Aghajari Oilfield, using in Reservoir Zonation

Reza Fathi Isvand, Reza Moussavi-Harami*, Asadollah Mahboubi and Ali Behdad

Investigating Changes in the Concentration and Origin of Hydrocarbon Compounds in the Surface Sediments of the Coastal Strip of the Persian Gulf, in the Authority Area of Bushehr Port

Bahman Kiani Shahvandi, Ali Moghimi Kandelous*, Mozhgan Salavati and Saeid Hakimi Asiabar

Comparing the Performance of Calcium-based Adsorbents Prepared from Limestone and Eggshell Resources in CO₂ Capture Calcium Looping Process and Improving their Efficiency

Mehri Imani, Maryam Tahmasebpour* and Pedro Enrique Sánchez-Jiménez



Director in Charge: A. Kalantari

Editor in Chief: M. R. Ehsani

Executive Manager: T. Moradian

Assistant Editor: F. Rahmani

Administration Office: N. Deldar, and P. N. Noori

Publishing, Lithography, and Binding Company: Ganjineh-ye Miniator Publisher

Editorial Board

Aghabozorg H. R., Professor at RIPI

Bastani D., Professor at Sharif University of Technology

Ehsani M. R., Professor at Isfahan University of Technology

Ein-Mozaffari F., Professor at Ryerson University

Ghazanfari M. H., Associate Professor at Sharif University of Technology

Jafari Nasr M. R., Professor at RIPI

Jafari Behbahani T., Associate Professor at RIPI

Kadkhodaei Ilkhchi A., Professor at University of Tabriz

Kamali M. R., Professor at School of Engineering, Edith Cowan University, Australia

Khamehchi E., Professor at Amirkabir University of Technology

Khorasheh F., Professor at Sharif University of Technology

Masihi M., Professor at Sharif University of Technology

Mehrvar M., Professor at Ryerson University

Moussavi Harami S. R., Professor at Ferdowsi University of Mashhad

NasrEsfahany M., Professor at Isfahan University of Technology

Nekoomanesh M., Professor at Iran Polymer & Petrochemical Institute

Omidkhah M. R., Professor at Tarbiat Modares University

Rashidi F., Professor at Amirkabir University of Technology

Rashidi A., Professor at RIPI

Rezaee R., Professor at Curtin University, Sydney

Safekordi A. A., Professor at Sharif University of Technology

Vasheghani Farahani E., Professor at Tarbiat Modares University

Vosoughi Sh., Professor at Kansas University, USA

Vosoughi M., Professor at Sharif University of Technology

Advisory Board

Aghdasinia H. (Tabriz University)

Alemi M. (RIPI)

Ashoori S. (Petroleum University of Technology)

Farmahini H. (RIPI)

Ghanavati N. (Azad University)

Hashemi R. (Isfahan University of Technology)

Jafari T. (RIPI)

Kadkhodaei R. (Tabriz University)

Khamehchi E. (Amirkabir University of Technology Tehran Polytechnique)

Khazali A. R. (Isfahan University of Technology)

Mahdavinia A. (Iranian National Institute for Oceanography and Atmospheric Science)

Mazidi M. (RIPI)

Mokhtari M. (International Institute of Earthquake Engineering and Seismology)

Rahmani F. (Kurdistan University)

Rashidi A. (RIPI)

Saeedi Dehaghani A. H. (RIPI)

Sedaei B. (University of Tehran)

Sefidari E. (Shahid Beheshti University)

Shab Afroz R. (National Iranian South Oil Company)

Zohdi A. (University of Zanjan)

Address:

Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

P.O. Box: 14665-137, Tehran, Iran

Tel: (+98 21) 4825 2129, 4825 3263

Fax: (+98 21) 4473 9712

Website: www.ripi.ir